

Estudio de capas nanométricas de h-BN y grafeno para su apilamiento en multicapas

José Cascales Fernández

Director:

Dr. Ignacio Jiménez Guerrero

Departamento de Superficies, Recubrimientos y Astrofísica Molecular
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid
Consejo Superior de Investigaciones Científicas



Departamento de Física Aplicada
Facultad de Ciencias
Universidad Autónoma de Madrid



Tesis doctoral
Madrid 2016

Estudio de capas nanométricas de h-BN y grafeno para su apilamiento en multicapas

José Cascales Fernández

ABSTRACT

En este trabajo se ha estudiado la síntesis de capas delgadas de h-BN y grafeno para su posterior apilamiento en estructuras multicapa. La técnica utilizada ha sido la evaporación por haz de electrones con asistencia de iones (IBAD). La caracterización de las muestras obtenidas se ha llevado a cabo a partir de diversas técnicas, que han permitido conocer la estructura composición y morfología de las capas así como las propiedades ópticas y eléctricas de las mismas.

A mis padres y hermana

A Fani

ÍNDICE

CAPITULO 1. Introducción	1
1.1. Antecedentes, estado actual e interés	1
1.2. Objetivos del trabajo y estructura de la Tesis	6
1.3. Referencias	8
CAPÍTULO 2. Sistema de crecimiento y técnicas de caracterización	11
2.1. Método de síntesis. Deposición asistida por haz de iones (IBAD)	11
2.1.1. Sistema experimental de depósito	12
a) Evaporación por haz de electrones	14
b) Asistencia mediante haz de iones	22
2.1.2. Sustratos empleados	29
2.1.3. Calentamiento durante el depósito	30
2.2. Técnicas de caracterización	31
2.2.1. Perfilometría mecánica o de contacto	31
2.2.2. Espectroscopías vibracionales	32
a) Espectroscopía infrarroja	32
b) Espectroscopía Raman	33
2.2.3. Espectroscopías de rayos X	34
a) Espectroscopía de rayos X cerca del borde (XANES)	34
b) Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)	35
2.2.4. Difracción de rayos X	36
2.2.5. Caracterización microscópica	38
a) Microscopía electrónica de barrido (SEM)	38
b) Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	39

c) Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)	40
2.2.6. Propiedades ópticas: espectrofotometría UV-vis-NIR	41
2.2.7. Propiedades eléctricas: estación de 4 puntas	42
2.2.8. Espectroscopía de emisión óptica por descarga luminiscente (GDOES)	43
2.3. Referencias	45
CAPÍTULO 3. Crecimiento y caracterización de láminas delgadas de nitruro de boro hexagonal (h-BN)	47
3.1. Introducción. Estructuras cristalinas del BN	47
3.2. Composición química. Formación de h-BN por evaporación reactiva	51
a) Láminas de h-BN a partir de la evaporación de boro (B)	52
b) Láminas de h-BN a partir de la evaporación de carburo de boro (B ₄ C)	63
3.3. Estudio de HOPBN (<i>Highly Oriented Pyrolytic Boron Nitride</i>)	65
3.4. Estudio del orden local	78
3.5. Textura y dominios	85
3.6. Morfología	91
3.7. Propiedades ópticas	95
3.8. Cristalinidad	97
3.9. Conclusiones	99
3.10. Referencias	102
CAPÍTULO 4. Crecimiento y caracterización de láminas delgadas de grafeno y grafito	105
4.1. Introducción	106
4.1.1. Estructura atómica de grafeno y grafito	106

4.1.2. Estructura de bandas de electrones y fonones	108
4.1.3. Métodos de preparación de grafeno	113
4.1.4. Caracterización Raman de grafeno y grafito	116
4.2. Preparación de grafeno por CVD de pared fría	124
4.3. Formación de grafeno/grafito por evaporación de carbono	127
4.3.1. Control de flujos de C y coeficientes de pegado	127
4.3.2. Preparación de sustratos	137
4.3.3. Capas de grafito por evaporación de carbono	143
4.3.4. Capas de grafeno/grafito (capas G) por evaporación de carbono	146
4.3.5. Estudio comparativo de las capas G sobre distintos sustratos por espectroscopía XANES y Raman	156
4.3.6. Propiedades ópticas y eléctricas	175
4.4. Conclusiones	181
4.5. Referencias	183
CAPÍTULO 5. Apilamiento de capas G y h-BN para la obtención de multicapas	189
5.1. Introducción	189
5.2. Estudio de tricapas BN/G/BN	194
5.3. Estudio de la formación de multicapas	202
5.4. Conclusiones	207
5.5. Referencias	209
CAPÍTULO 6. Conclusiones	211

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1. Antecedentes, estado actual e interés

Desde el aislamiento del grafeno como material y la identificación de sus propiedades en 2004, se ha postulado la posibilidad de obtener superredes y multicapas de grafeno (G) con nitruro de boro hexagonal (h-BN), un material de similar estructura atómica pero con una banda de energías prohibidas (*gap*) próxima a los 6 eV [1,2]. Este tipo de estructuras apiladas permitiría tanto producir dispositivos electrónicos por transporte vertical [3], como reproducir la fenomenología de las heteroestructuras semiconductoras III-V en otra familia de materiales. Desde el punto de vista de los dispositivos por transporte vertical, las capas de grafeno actúan como metales con tunelamiento a través de la capa separadora aislante de h-BN, o de semiconductores intermedios como BC_xN . También se han propuesto transistores con transporte paralelo, basados en estructuras (metal/h-BN-grueso/G/h-BN-fino/G)_n, que pueden apilarse verticalmente n veces para producir un conjunto de transistores en serie [2], con un modo de operación

similar al de los dispositivos balísticos en semiconductores III-V [4], aunque aún no han sido fabricadas.

Desde la perspectiva clásica de los semiconductores III-V, en la estructura G/h-BN el grafeno representaría el material de *gap* estrecho y el h-BN el de *gap* ancho. Sin embargo, el grafeno monocapa se comporta como un metal de Dirac, con el cruce de los conos de Dirac al nivel de Fermi, mientras que el grafeno bicapa y tricapa es un semimetal con bandas parabólicas al nivel de Fermi. Para que el grafeno sea interesante en el sentido discutido en este párrafo, es necesario que se produzca una apertura de su *gap*, lo que se ha observado bajo ciertas condiciones. Para bicapas de grafeno, se ha conseguido abrir el *gap* cuando se aplican campos eléctricos [5] o cuando el grafeno tiene una dimensión lateral restringida, en lo que se denominan *nanoribbons* [6]. Estos fenómenos también aparecen en tricapas de grafeno [7]. Para apilamientos de más de cuatro capas la estructura electrónica es la del grafito, un semimetal en el que ya no pueden abrirse *gaps* fácilmente. Sin embargo, en multicapas G/h-BN la apertura del *gap* sí que tiene lugar de forma robusta, sin depender de la aplicación de campos eléctricos, aunque los detalles de la estructura electrónica en el nivel de Fermi dependen de los detalles del apilamiento de capas G y h-BN [8]. También se ha reportado que el dopado de grafeno con átomos de B o de N da lugar a la apertura de un *gap* [9]. Es decir, bajo ciertas condiciones es posible hablar de la existencia de una banda de energías prohibidas en grafeno, lo que abre nuevas posibilidades en las propiedades electrónicas de multicapas y superredes G/h-BN.

Hay multitud de detalles de la interacción entre capas de G y h-BN, que siguen siendo objeto de trabajos teóricos y experimentales, y que afectan a la

estructura electrónica del sistema [10]. El efecto más estudiado en el apilamiento de una bicapa G/h-BN es la formación de patrones de Moiré por la diferencia de parámetro de red en el plano hexagonal, un 1.8% mayor para el h-BN, y que depende del ángulo de rotación relativo entre las dos capas [11]. El patrón estructural de Moiré tiene un reflejo en la estructura electrónica por la aparición de una superestructura en el plano, que se ha venido en denominar superred G/h-BN, si bien no debe confundirse con la estructura de superred que surge del apilamiento periódico de capas de G y h-BN en la dirección perpendicular al plano. Otros efectos nuevos en la estructura electrónica están asociados a transiciones conmensurable-inconmensurable en el apilamiento [12] y la relajación del parámetro de red hexagonal de las estructuras atómicas de G y h-BN en la bicapa comparado con sus valores intrínsecos [13].

Con respecto a los métodos de preparación de este tipo de materiales y estructuras, hay que distinguir dos grandes grupos. Por un lado se encuentran las técnicas de apilamiento en las que una capa preexistente de G o h-BN se apila de forma mecánica (normalmente de forma manual) sobre un sustrato o capa pre-apilada. Este método ha permitido estudiar las propiedades de este tipo de materiales, pero no su producción a gran escala. Las capas de G o h-BN de mayor perfección se obtienen mediante exfoliación con cinta adhesiva de muestras en volumen de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) o nitruro de boro (HOPBN). Por otro lado se encuentran los métodos de crecimiento de muestras, entre los que destacan las técnicas de depósito en vacío, bien de tipo químico (CVD) o de tipo físico (PVD).

Hasta el momento sólo se han conseguido multicapas G/h-BN con repetición del periodo mediante el apilamiento de capas individuales de G y h-BN obtenidas mediante exfoliación repetida [14], un método extremadamente laborioso y con especiales dificultades para conseguir monocapas de h-BN debido a su mayor interacción interplanar comparado con el caso del grafeno [15]. Con este método ha sido posible probar que las multicapas G/h-BN funcionan como diodos túnel [16], transistores túnel [3], dispositivos fotovoltaicos [17], diodos LED [18], o fotodetectores [19]. Sin embargo, la aplicación de estos dispositivos necesita de técnicas de fabricación a gran escala mediante métodos de crecimiento [20].

Actualmente, la técnica dominante para la síntesis de grafeno a gran escala es la deposición química en fase vapor (CVD) usando hidrocarburos como precursores [21–23]. También mediante CVD se ha conseguido la formación de monocapas de h-BN de alta calidad utilizando precursores como borazina [24], incluso en áreas muy extensas [25]. La combinación de procesos CVD en distintos hornos para cada uno de los gases precursores se ha empleado para el crecimiento de bicapas G/h-BN [26], pero no de forma secuencial en el mismo aparato. Parece difícil el crecimiento de una estructura periódica G/h-BN por técnicas puramente de CVD debido al mezclado de los distintos gases precursores para cada uno de los componentes y hasta el momento no se ha conseguido. La mezcla de gases precursores para la síntesis de cada una de las capas da lugar a la formación de capas mixtas G-h-BN [27].

Para resolver esta cuestión algunos trabajos proponen el uso de haces direccionales de gases excitados en un proceso intermedio entre CVD y

epitaxia de haces moleculares (MBE), que a veces se denomina deposición química por haces (CBE) [28]. Este método se ha ensayado con éxito para el crecimiento de grafeno usando la excitación térmica de hidrocarburos [29] y la excitación por plasma de borazina para formar h-BN [30] pero de forma independiente y no combinada. Recientemente, el uso de técnicas de deposición física en fase de vapor (PVD) como la evaporación, *sputtering* o MBE está recibiendo una atención cada vez mayor para abordar este reto porque parece la técnica más apropiada para el uso secuencial de flujos atómicos.

El crecimiento de monocapas de grafeno mediante evaporación de carbono en vacío, a menudo denominado como MBE de grafeno, ha sido demostrado por varios grupos [31–35] siendo los parámetros determinantes de la calidad estructural: el tipo de sustrato, su temperatura durante el depósito y el ritmo de evaporación de carbono. Aunque aún no se ha conseguido la perfección ni los rendimientos del crecimiento por CVD, es una técnica cada vez más utilizada y que está despertando un interés creciente. La principal dificultad del crecimiento de grafeno por MBE es que el proceso no es autolimitante y viene gobernado por la cinética de llegada de átomos de carbono, lo que dificulta conseguir una única monocapa, pero a cambio permite una mayor flexibilidad en el número de capas que es posible crecer.

Más interesante parece el crecimiento de capas de h-BN, que requiere la presencia de iones de nitrógeno durante el crecimiento, por lo que la experiencia adquirida en el crecimiento de nitruros del grupo III (GaN, AlN) está siendo trasvasada a este nuevo campo [36]. Este es un tema de estudio completamente abierto, con algunos resultados prometedores tanto

por evaporación de B asistida con iones [37] como mediante *sputtering* magnetrón [38,39].

1.2. Objetivos del trabajo y estructura de la Tesis

El objetivo general del trabajo se centra en conseguir la formación de multicapas G/h-BN mediante la técnica IBAD (*Ion Beam Assisted Deposition*). El interés que ha despertado este tipo de estructuras en la comunidad científica así como la experiencia previa del grupo de investigación en el estudio de compuestos [40] y multicapas [41] del sistema Boro-Carbono-Nitrógeno, han sido los motivos que han impulsado esta propuesta de trabajo. Los objetivos parciales se refieren a la síntesis por separado de capas de h-BN y grafeno de alta calidad.

La tesis se ha dividido en seis capítulos. Tras esta introducción, en el capítulo 2 se describen los fundamentos de las técnicas de preparación de muestras y de caracterización de las mismas. Los resultados obtenidos se describen y discuten en los capítulos siguientes, 3, 4 y 5, para terminar en el capítulo 6 con las conclusiones generales.

Los resultados experimentales se han agrupado de la siguiente manera. El capítulo 3 se centra en la preparación de láminas delgadas de nitruro de boro hexagonal mediante flujos combinados de átomos de boro e iones de nitrógeno. La caracterización se ha basado en las técnicas de absorción de rayos X (XANES), infrarrojo, espectroscopía óptica UV-vis-NIR, microscopía AFM y difracción de rayos X. Para este compuesto la técnica que ha mostrado más información ha sido la espectroscopía XANES. Se ha estudiado la calidad estructural, textura y rugosidad de las capas en función de la temperatura de crecimiento y la energía de bombardeo iónico.

El capítulo 4 recoge la formación de capas ultrafinas de grafito y grafeno depositadas mediante evaporación directa de carbono. En este caso la herramienta fundamental ha sido la espectroscopía Raman. Se han realizado medidas complementarias mediante XANES, espectroscopía óptica UV-vis-NIR y microscopía electrónica de barrido (SEM) y de fuerzas atómicas (AFM).

En el capítulo 5 se estudian de forma conjunta ambos materiales, en la formación de tricapas y multicapas mediante la evaporación secuencial de h-BN y carbono. Se estudia la problemática de la reactividad interfacial y el mezclado atómico inducido por el bombardeo iónico.

Por último, el capítulo 6 recoge las conclusiones generales de esta tesis.

1.3 Referencias

- [1] A.K. Geim, I. V Grigorieva, *Nature* **499**, 419–425 (2013).
- [2] A.C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Fal'ko, K.S. Novoselov, S. Roche, P. Boggild, et al., *Nanoscale* **7**, 4598–4810 (2015).
- [3] L. Britnell, R. V. Gorbachev, R. Jalil, B.D. Belle, F. Schedin, A. Mishchenko, et al., *Science* **335**, 947–950 (2012).
- [4] M. Heiblum, M.I. Nathan, D.C. Thomas, C.M. Knoedler, *Physical Review Letters* **55**, 2200–2203 (1985).
- [5] Y. Zhang, T.-T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M.C. Martin, A. Zettl, et al., *Nature* **459**, 820–823 (2009).
- [6] W.J. Yu, X. Duan, *Scientific Reports* **3**, 1248 (2013).
- [7] C.H. Lui, Z. Li, K.F. Mak, E. Cappelluti, T.F. Heinz, *Nature Physics* **7**, 944–947 (2011).
- [8] Y. Sakai, S. Saito, M.L. Cohen, *Physical Review B* **89**, 115424 (2014).
- [9] A. Vijayaraghavan, C. Sciascia, S. Dehm, A. Lombardo, A. Bonetti, A.C. Ferrari, et al., *ACS Nano* **3**, 1729–1734 (2009).
- [10] M. Yankowitz, J. Xue, B.J. LeRoy, *Journal of Physics: Condensed Matter* **26**, 303201 (2014).
- [11] M. Yankowitz, J. Xue, D. Cormode, J.D. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, et al., *Nature Physics* **8**, 382–386 (2012).
- [12] C.R. Woods, L. Britnell, A. Eckmann, R.S. Ma, J.C. Lu, H.M. Guo, et al., *Nature Physics* **10**, 451–456 (2014).
- [13] J. Jung, A. DaSilva, A.H. MacDonald, S. Adam, *Nature Communications* (2014).
- [14] S.J. Haigh, A. Gholinia, R. Jalil, S. Romani, L. Britnell, D.C. Elias, et al., *Nature Materials* **11**, 764–767 (2012).
- [15] N. Alem, R. Erni, C. Kisielowski, M.D. Rossell, W. Gannett, A. Zettl, *Physical Review B* **80**, 155425 (2009).
- [16] A. Mishchenko, J.S. Tu, Y. Cao, R. V Gorbachev, J.R. Wallbank, M.T. Greenaway, et al., *Nature Nanotechnology* **9**, 808–813 (2014).

- [17] L. Britnell, R.M. Ribeiro, A. Eckmann, R. Jalil, B.D. Belle, A. Mishchenko, et al., *Science* **340**, 1311–1314 (2013).
- [18] F. Withers, O. Del Pozo-Zamudio, A. Mishchenko, A.P. Rooney, A. Gholinia, K. Watanabe, et al., *Nature Materials* **14**, 301–306 (2015).
- [19] C.-H. Liu, Y.-C. Chang, T.B. Norris, Z. Zhong, *Nature Nanotechnology* **9**, 273–278 (2014).
- [20] F. Bonaccorso, A. Lombardo, T. Hasan, Z. Sun, L. Colombo, A.C. Ferrari, *Materials Today* **15**, 575 (2012).
- [21] C. Mattevi, H. Kim, M. Chhowalla, *Journal of Materials Chemistry* **21**, 3324–3334 (2011).
- [22] Y. Zhang, L. Zhang, C. Zhou, *Accounts of Chemical Research* **46**, 2329–2339 (2013).
- [23] R. Muñoz, C. Gómez-Aleixandre, *Chemical Vapor Deposition* **19**, 297–322 (2013).
- [24] T. Herden, M. Ternes, K. Kern, *Nano Letters* **14**, 3623–3627 (2014).
- [25] A. Hemmi, C. Bernard, H. Cun, S. Roth, M. Klöckner, T. Kälín, et al., *Review of Scientific Instruments* **85**, 035101 (2014).
- [26] Z. Liu, L. Song, S. Zhao, J. Huang, L. Ma, J. Zhang, et al., *Nano Letters* **11**, 2032–2037 (2011).
- [27] L. Ci, L. Song, C. Jin, D. Jariwala, D. Wu, Y. Li, et al., *Nature Materials* **9**, 430–435 (2010).
- [28] W.T. Tsang, *Applied Physics Letters* **45**, 1234–1236 (1984).
- [29] N. Zhan, M. Olmedo, G. Wang, J. Liu, *Carbon* **49**, 2046–2052 (2011).
- [30] K. Zhang, F.L. Yap, K. Li, C.T. Ng, L.J. Li, K.P. Loh, *Advanced Functional Materials* **24**, 731–738 (2014).
- [31] G. Lippert, J. Dabrowski, M. Lemme, C. Marcus, O. Seifarth, G. Lupina, *Physica Status Solidi B* **248**, 2619–2622 (2011).
- [32] J. Park, W.C. Mitchel, L. Grazulis, H.E. Smith, K.G. Eyink, J.J. Boeckl, et al., *Advanced Materials* **22**, 4140–4145 (2010).
- [33] J. Tang, C.Y. Kang, L.M. Li, W.S. Yan, S.Q. Wei, P.S. Xu, *Physica E* **43**,

- 1415–1418 (2011).
- [34] U. Wurstbauer, T. Schiros, C. Jaye, A.S. Plaut, R. He, A. Rigosi, et al., *Carbon* **50**, 4822–4829 (2012).
- [35] M.H. Oliveira Jr., T. Schumann, R. Gargallo-Caballero, F. Fromm, T. Seyller, M. Ramsteiner, et al., *Carbon* **56**, 339–350 (2013).
- [36] Y. Kobayashi, K. Kumakura, T. Akasaka, T. Makimoto, *Nature* **484**, 223–227 (2012).
- [37] C.L. Tsai, Y. Kobayashi, T. Akasaka, M. Kasu, *Journal of Crystal Growth* **311**, 3054–3057 (2009).
- [38] P. Sutter, J. Lahiri, P. Zahl, B. Wang, E. Sutter, *Nano Letters* **13**, 276–281 (2013).
- [39] E.S. Lee, J.K. Park, W.S. Lee, T.Y. Seong, Y.J. Baik, *Surface and Coatings Technology* **242**, 29–33 (2014).
- [40] I. Jiménez, R. Torres, I. Caretti, R. Gago, J.M. Albella, *Journal of Materials Research* **27**, 743–764 (2012).
- [41] R. Torres, I. Caretti, V. Serin, N. Brun, G. Radnóczic, I. Jiménez, *Carbon* **74**, 374–378 (2014).

CAPÍTULO 2

Sistema de crecimiento y técnicas de caracterización

En este capítulo se describe el equipo experimental empleado para la preparación de las muestras así como las técnicas de caracterización utilizadas para el análisis de su estructura, composición, morfología, propiedades ópticas y eléctricas.

2.1. Método de síntesis. Deposición asistida por haz de iones (IBAD)

Las distintas capas estudiadas en este trabajo han sido obtenidas utilizando un equipo de deposición asistida por haces de iones (IBAD, *Ion Beam Assisted Deposition*). Dicha técnica permite simultanear la evaporación de distintos elementos o compuestos con el bombardeo de iones producidos a partir de gases. La transferencia de energía y momento de los iones a los átomos durante la colisión permite aumentar la energía de llegada a la superficie de los átomos. Además, el proceso puede ser reactivo si existe reacción química entre los átomos evaporados y los iones, como sucede en

el crecimiento de las capas de h-BN. La presencia de nitrógeno ionizado unido a la evaporación de boro da lugar a la formación de h-BN sobre los sustratos.

2.1.1. Sistema experimental de depósito

El sistema utilizado consta de una campana de vacío en cuyo interior se encuentran dos evaporadores por haz de electrones y un cañón de iones tipo Kauffman dispuestos tal y como se ilustra en la Figura 2.1. La cámara de depósito dispone además de un plato giratorio que permite colocar hasta un máximo de cinco portamuestras.

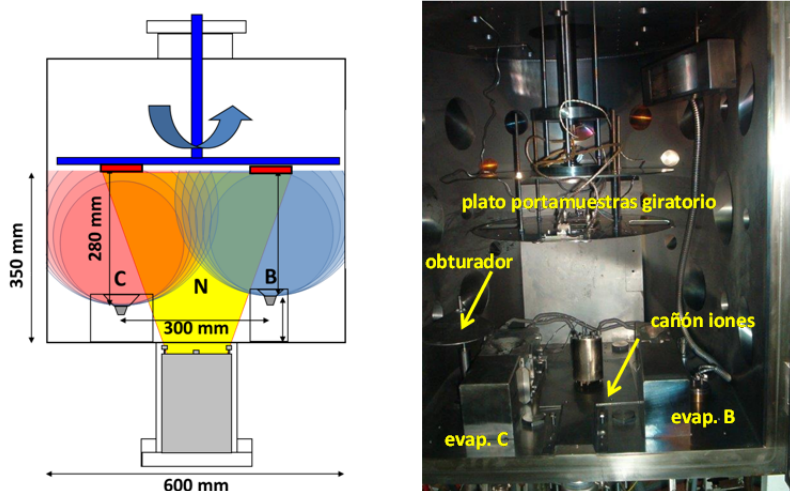


Figura 2.1. Esquema y fotografía del equipo IBAD utilizado.

El sistema de vacío conectado a la campana está formado por una bomba rotatoria (Pfeiffer Vacuum modelo DUO 20 M), en serie con una bomba turbomolecular (Pfeiffer Vacuum modelo TPU 1201 P). El bombeo en la cámara se realiza en dos pasos (Figura 2.2). En primer lugar la bomba rotatoria evacúa la cámara desde presión atmosférica hasta 10^{-1} mbar, momento en el que entra en funcionamiento la bomba turbomolecular que

permite alcanzar una presión base inferior a 10^{-6} mbar. La campana dispone además de un circuito de refrigeración que baja la temperatura de la misma hasta 10°C . Frenamos así el calentamiento de las paredes durante el proceso de evaporación. También disponemos de una trampa cilíndrica de nitrógeno líquido que puede albergar hasta 2,5 L con un área fría de 400 cm^2 . Estas dos contribuciones al enfriamiento del sistema ayudan a mejorar la presión base alcanzando valores de 1×10^{-7} mbar.

La medida de la presión se controla con un medidor Pfeiffer de rango completo (Pirani y Cátodo Frío) que permite medir desde presión atmosférica hasta ultra-alto vacío mediante una única conexión de vacío.

El gas utilizado para la preparación de las capas es N_2 (pureza 99,998%) y su entrada a la cámara se regula mediante un controlador de flujo (Unit Instruments modelo UFC-7300) cuyo rango alcanza hasta los 25 sccm (*standard cubic centimeters per minute*).

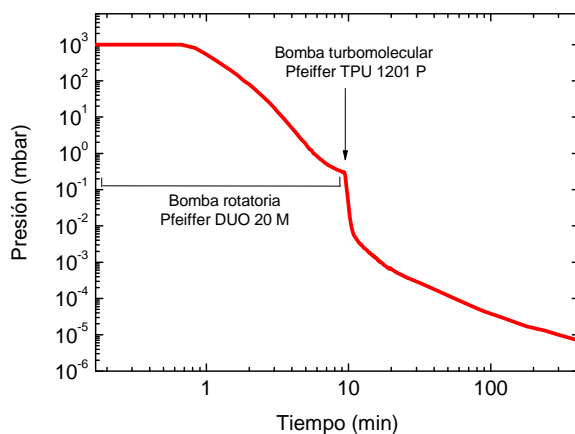


Figura 2.2. Etapas del proceso de bombeo del sistema.

La presión de trabajo durante las evaporaciones es de 10^{-7} - 10^{-6} mbar. Sin embargo, para el crecimiento de las capas de h-BN, donde es necesario el aporte de iones de nitrógeno, la presión de trabajo es de 1×10^{-4} mbar. En

este rango de operación (10^{-7} - 10^{-4} mbar), el recorrido libre medio de los átomos evaporados es mayor que la distancia blanco-sustrato (28 cm) por lo que el haz no sufre dispersión antes de condensarse sobre el sustrato. En concreto, para 1×10^{-4} mbar el recorrido libre medio de los elementos utilizados en este trabajo es de 50 cm aproximadamente.

a) Evaporación por haz de electrones

El proceso de evaporación consiste en calentar un material a temperaturas elevadas de tal forma que una fracción de átomos de la superficie del blanco pase a la fase vapor y se condensen en capa delgada sobre el sustrato.

En función del mecanismo utilizado para el calentamiento del material (resistivo, haz de electrones, ablación láser, etc) existen distintas técnicas de evaporación. En nuestro caso, la evaporación tiene lugar mediante el bombardeo con un haz de electrones. Los electrones son emitidos termoiónicamente a partir de un filamento de wolframio y acelerados hacia el blanco aplicando una diferencia de potencial elevada. El haz se focaliza mediante unas bobinas magnéticas, consiguiendo el calentamiento del material a partir de la transferencia de energía en el bombardeo. La refrigeración continua de las paredes del crisol unido al control de la región a calentar nos permite elevar la temperatura de la superficie del blanco. De esta forma minimizamos la variación de temperatura en el resto de los elementos de la cámara y que éstos puedan interaccionar con el material contaminando así el depósito.

Descripción evaporadores

Nuestro sistema está equipado con dos cañones de electrones de la casa AP&T, modelos EVM-5 y EV1-8, cuya configuración se representa en la

Figura 2.3. El cuerpo del evaporador es de cobre y se encuentra conectado a tierra. Dispone de una cavidad en su posición central donde colocamos un crisol que aloja el material a evaporar. Cada evaporador está formado por tres bobinas magnéticas y un imán permanente. La función de las bobinas es generar un campo magnético capaz de controlar la dirección del haz de electrones. De esta forma podemos variar el área de calentamiento del material. El imán permanente actúa de trampa para los electrones de baja energía generados en el bombardeo. La diferencia principal entre ambos evaporadores radica en la capacidad del modelo EVM-5 para alojar a más de un material distinto gracias a una plataforma giratoria en el interior del mismo. Ésta permite albergar hasta un máximo de cuatro crisoles pudiendo cambiar de uno a otro desde el exterior sin tener que abrir la campana. Aumenta así la capacidad del sistema para generar capas de distintos materiales en el mismo depósito.

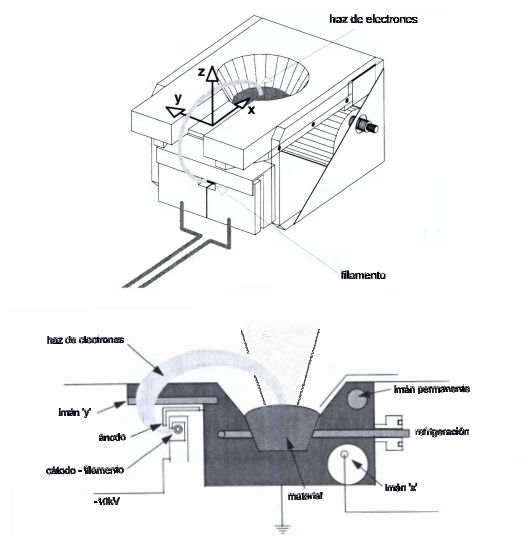


Figura 2.3. Esquemas de un evaporador por haz de electrones.

La fuente de alimentación de cada evaporador, AP&T modelo CARRERA5, permite alcanzar altos voltajes de aceleración, entre 4 y 10 kV, y corrientes de emisión electrónica hasta 500 mA. El controlador de potencia ofrece además la posibilidad de cambiar la amplitud, frecuencia y forma de la onda en función de las necesidades del material que se quiera evaporar.

Proceso de evaporación

El método de evaporación seguido para los distintos materiales utilizados en este trabajo (carbono, boro, carburo de boro, cobre, níquel y titanio) se divide en cuatro pasos. En primer lugar, se aumenta la corriente del evaporador hasta un valor próximo al umbral de evaporación, pero siempre por debajo de éste. El ritmo de calentamiento en esta primera etapa es lento, del orden de 6 mA/min. De esta forma evitamos un calentamiento excesivamente rápido del blanco que daría lugar a posibles arcos en el evaporador por la proyección de partículas y a un aumento de la presión por encima de las condiciones apropiadas de operación. El segundo paso es la desgasificación del material a evaporar. Normalmente este tiempo nunca es inferior a 30 min. Cuanto mayor sea la porosidad del blanco mayor tiempo de desgasificación es necesario, ya que acumula mayor cantidad de aire en su interior, fuente de oxígeno no deseada durante el depósito posterior. En este paso se puede comprobar como la presión, que había aumentado durante el calentamiento, vuelve a alcanzar prácticamente los valores de presión base. La tercera etapa es incrementar de nuevo la potencia hasta la corriente de evaporación deseada. Normalmente el ritmo de calentamiento en este paso es algo más rápido, 12 mA/min, para perder la menor cantidad posible de material. Finalmente desplazamos el obturador que cubre el evaporador para permitir la llegada del material a nuestro sustrato.

La evolución del material en el crisol durante la evaporación puede ocasionar problemas que afecten a la distribución del haz. Hay que tener en cuenta que el níquel, cobre, titanio y boro funden antes de evaporar mientras que el carbono y el carburo de boro subliman directamente. La Figura 2.4 corresponde a fotografías tomadas antes y después de un único proceso de evaporación para los distintos materiales.

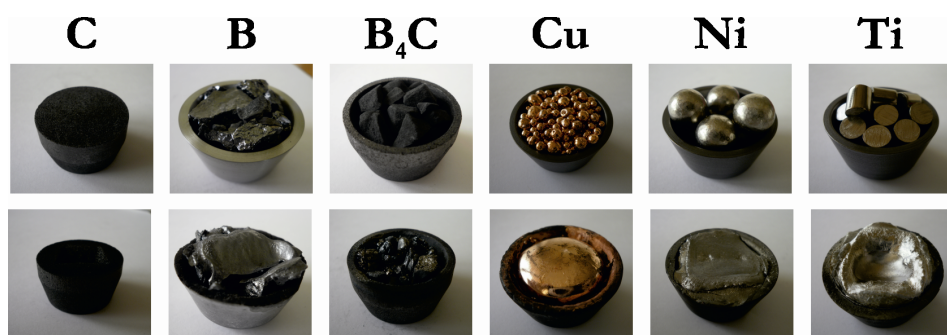


Figura 2.4. Imágenes de los crisoles previas a la evaporación (fila superior) y tras el depósito (fila inferior).

Como se puede observar, la forma del material resultante es diferente dependiendo del elemento. Esto es debido al balance de energía superficial entre el material y el crisol que lo contiene y cuánto de favorable es el mojado del propio crisol. De este modo, el níquel forma una superficie plana que se mantiene a lo largo de todo el proceso, siendo éste el caso más favorable para garantizar reproducibilidad. El cobre da lugar a una superficie convexa por la tensión superficial, mientras que el titanio adopta una forma cóncava. La evaporación de carbono es más complicada ya que sublima directamente, lo que favorece la formación de cráteres que dificultan la correcta distribución del haz. Sin embargo, el caso más desfavorable tiene lugar en el boro. El fundido del material no se realiza por completo sino que forma un aglomerado, llegando sólo cierta región

superficial a evaporar. Este hecho es más acusado cuánto menor es la potencia de evaporación. Es por ello que a veces sea necesario un paso previo de fundido-solidificación antes de la evaporación final para garantizar así una superficie homogénea de partida.

Materiales a evaporar

Las características de los materiales empleados a lo largo de este trabajo se resumen en la siguiente tabla.

Material	Forma	Tamaño	Pureza	Compañía
Boro	Terrones	máx. 20 mm	99.5%	<i>Alfa Aesar ref. 012134</i>
Carbono	Barra	$\phi = 25$ mm	99%	<i>Alfa Aesar ref. 10134</i>
Cobre	Perdigones	1-10 mm	99.9%	<i>Alfa Aesar ref. 010159</i>
Níquel	Perdigones	3-25 mm	99.95%	<i>Alfa Aesar ref. 010251</i>
Titanio	Balas	6.35 mm	99.98%	<i>Alfa Aesar ref. 042388</i>
Carburo de boro	Terrones	3-6 mm	99.5%	<i>Kurt J. Lesker ref. EVMBC2536KG</i>

En el caso del carbono se utilizaron pequeños cilindros de 25 mm de diámetro y 15 mm de altura que fueron torneados con las dimensiones externas de un crisol para su colocación en el evaporador.

El ritmo de evaporación depende, para cada material, de la densidad de potencia del haz de electrones, la cual está determinada por el voltaje de aceleración, la corriente electrónica y el área en el que incide el haz. Puesto

que el voltaje lo mantenemos constante, es la densidad de corriente electrónica el parámetro que controla el ritmo de evaporación. Sin embargo, la velocidad de depósito varía con el tiempo debido al cambio en el área de incidencia de los electrones durante el crecimiento. Por ejemplo, en el grafito se forma un cráter en la región de bombardeo disminuyendo así la densidad de potencia a lo largo del crecimiento. Este efecto tiene poca influencia en el caso de depósitos que requieren tiempos cortos pero cuando la película buscada es del orden de micras, el aporte de átomos disminuye considerablemente con el tiempo.

Para tener controlados los ritmos de depósito se ha realizado un calibrado de cada material empleado. En todos los casos la calibración se ha realizado sobre testigos de silicio expuestos en la vertical del evaporador, a una distancia de 28 cm entre el blanco y el sustrato. Mediante perfilometría se ha medido el espesor de la capa depositada gracias al escalón dejado por una máscara sobre el sustrato. De esta forma se ha medido el ritmo de depósito para distintas potencias de evaporación e igual área de bombardeo, Figura 2.5a.

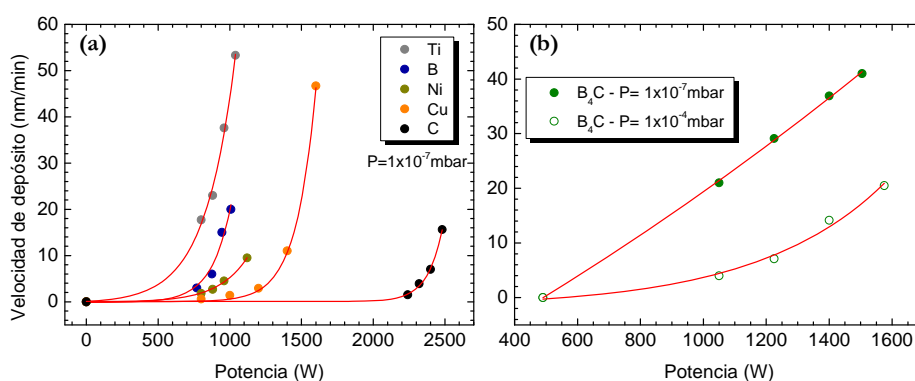


Figura 2.5. (a) Ritmos de depósito para los distintos materiales empleados a distintas potencias de evaporación. (b) Influencia de la presión del sistema en la velocidad de evaporación para el B₄C.

Todos los elementos fueron calibrados a dos presiones distintas. Las presiones elegidas fueron la de mejor vacío del sistema (1×10^{-7} mbar) y la correspondiente al rango de síntesis del h-BN (1×10^{-4} mbar). La velocidad de evaporación es proporcional a la presión de vapor del elemento y a la presión del sistema. De esta forma, el ritmo de depósito está influenciado por la presión que tengamos en la campana, como se muestra en la Figura 2.5b para el caso del B_4C .

La velocidad de depósito, v_d , en cualquier punto de la superficie plana del sustrato orientado perpendicularmente a la fuente de evaporación viene dada por

$$v_d = \frac{\phi}{h^2} \cos^n \theta \quad (2.1)$$

siendo ϕ la velocidad de evaporación en el crisol, h la distancia del blanco al sustrato en la dirección normal y θ el ángulo que forma la vertical del evaporador con respecto a la dirección blanco-sustrato.

La Figura 2.6 representa la distribución angular para la evaporación de cobre, aunque este resultado es similar para los otros elementos considerados en este trabajo. Se fijaron varios testigos de silicio sobre el plato a distintas distancias de la vertical del evaporador, siguiendo la dirección definida entre los dos evaporadores, y se midió el espesor depositado. El ritmo de evaporación se ajusta a una función $\cos^n \theta$, obteniéndose experimentalmente $n=4$. Esto implica que la evaporación en nuestro sistema sigue una ley $\cos \theta$, que es lo esperable para el proceso de evaporación sobre una superficie [1,2].

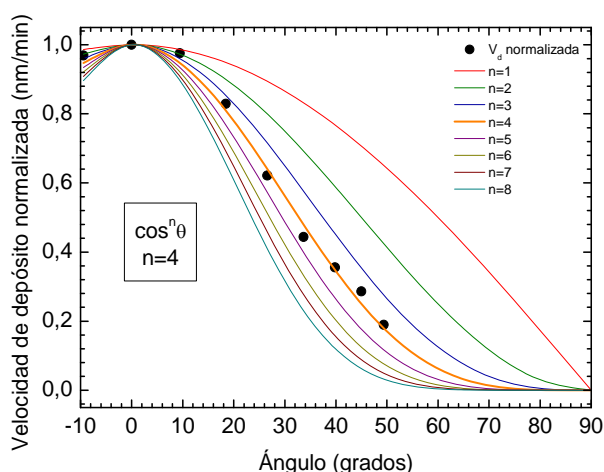


Figura 2.6. Dependencia angular de la velocidad de depósito para el cobre. Los puntos corresponden a los valores experimentales mientras que las líneas son el ajuste a la función $\cos^n \theta$ para valores enteros de n .

Un resultado interesante es determinar el tamaño máximo de muestra para el cual el espesor de depósito es homogéneo cuando éste se realiza en la perpendicular del evaporador. Para una variación máxima de espesor del 5%, la muestra puede ser de 15 cm de diámetro. Esto nos garantiza gran homogeneidad en las capas presentadas en este trabajo. Por supuesto, cuando la evaporación se realiza en el centro de la campana es imprescindible la rotación del sustrato para garantizar la uniformidad del depósito.

Otra forma de conocer el espesor depositado se basa en la relación entre volumen evaporado y capa depositada. Si consideramos que todo el material evaporado forma depósito, es decir, su coeficiente de pegado o *sticking* es 1, se puede establecer una relación entre ambas magnitudes a partir de simples consideraciones geométricas. La Figura 2.7 muestra el espesor de cobre depositado sobre silicio en función del volumen evaporado en el crisol. La

masa evaporada se infiere del pesaje del crisol antes y después de cada evaporación y el volumen evaporado se calcula teniendo en cuenta la densidad del material.

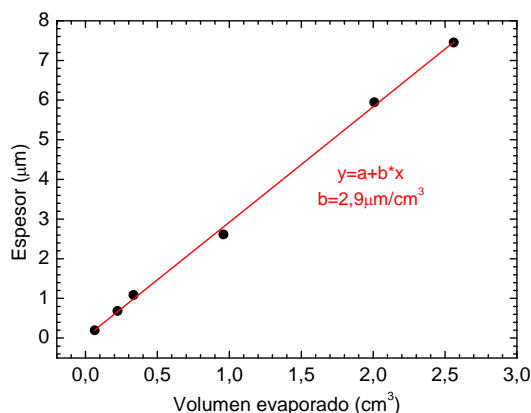


Figura 2.7. Espesor depositado en la vertical del evaporador en función del volumen evaporado. La distancia entre blanco y sustrato es de 28 cm.

b) Asistencia mediante haz de iones

Las fuentes de iones se componen de un sistema de producción de iones y un sistema de extracción de los mismos. Los iones se generan a partir del plasma de un determinado gas (inerte o reactivo) y son extraídos por medio de la polarización del sustrato situado en la región del plasma o bien gracias al empleo de rejillas aceleradoras. Esta última configuración ha sido la utilizada en nuestro caso ya que permite tener un mejor control de la dirección, energía y flujo del haz. Además tiene la ventaja de que el plasma se origina lejos del sustrato por lo que no da lugar a interacciones entre ambos.

Descripción del cañón de iones

Hemos utilizado una fuente de iones tipo Kauffman de 8 cm de diámetro de la casa Veeco (Figura 2.8).

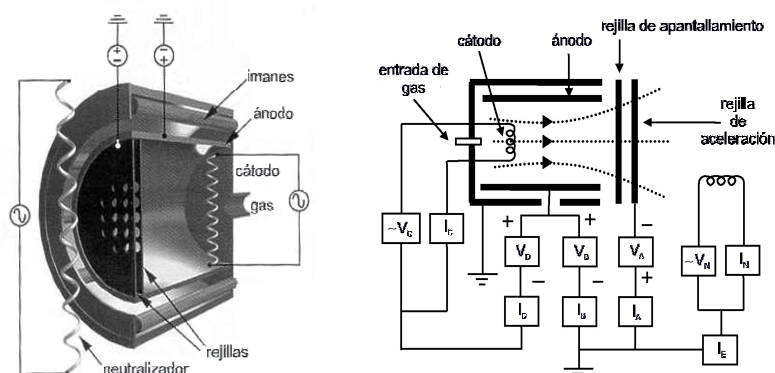


Figura 2.8. Esquema de un cañón de iones tipo Kauffman.

La cámara de descarga está formada por un cátodo central (filamento de wolframio) y un ánodo cilíndrico que lo rodea. El paso de corriente a través del filamento da lugar a la emisión termoiónica de electrones que son atraídos hacia el ánodo por el potencial positivo, típicamente 50-55 V. En su recorrido, los electrones ionizan parte del gas introducido en la cámara de descarga, alrededor de la cual se sitúan varios imanes que aumentan el recorrido de los electrones y por tanto la eficiencia del proceso. El voltaje del ánodo es relativamente bajo para disminuir así la doble ionización de las moléculas del gas.

La extracción de los iones se produce gracias a dos rejillas paralelas situadas a la salida de la fuente. Las rejillas están fabricadas en molibdeno ya que este material tiene una baja expansión térmica y un moderado rendimiento de pulverización. La primera de ellas, rejilla de apantallamiento, es una rejilla plana y flotante que adquiere el potencial del plasma, el cual es próximo al potencial del ánodo, V_B . Cuando la dimensión de los orificios es menor que la longitud de Debye, la rejilla pasa a ser una superficie de potencial constante que apantalla el plasma quedando confinado en la cámara de descarga [3]. Sin embargo, parte de los iones próximos a la óptica iónica

consiguen ser extraídos por el potencial negativo de la rejilla externa o de aceleración. De esta forma la contribución de cada uno de los orificios de la rejilla da lugar a un pequeño haz de iones que terminan formando un haz de 8 cm de diámetro aproximadamente. La rejilla de aceleración es ligeramente convexa para conseguir un haz divergente que favorezca la máxima uniformidad del bombardeo sobre muestras relativamente grandes. El voltaje de aceleración se establece en un 10-20% del potencial del ánodo para conseguir la máxima eficiencia de extracción y repeler los electrones arrastrados por el haz.

El sistema también permite colocar a la salida del cañón un filamento neutralizador con el objetivo de equilibrar la carga del haz mediante un aporte de electrones. Se consigue así que la carga neta total del haz sea nula evitando el ensanchamiento del haz debido a la repulsión de los iones. En este trabajo se ha operado sin el neutralizador ya que la divergencia del haz favorece la homogeneidad del depósito.

La Figura 2.9 muestra la variación del potencial eléctrico a través de una fuente de haz ancho con el sustrato colocado a tierra (potencial cero). Los iones originados en la región de plasma se encuentran a un potencial similar al potencial del ánodo, V_b , que también es el potencial flotante de la rejilla de apantallamiento. Estos iones son acelerados por la diferencia de potencial existente entre la rejilla de apantallamiento y la rejilla aceleradora, $V_t = V_b + V_{acc}$. Después de la extracción los iones se deceleran por el campo eléctrico entre la rejilla de aceleración y el sustrato conectado a tierra.

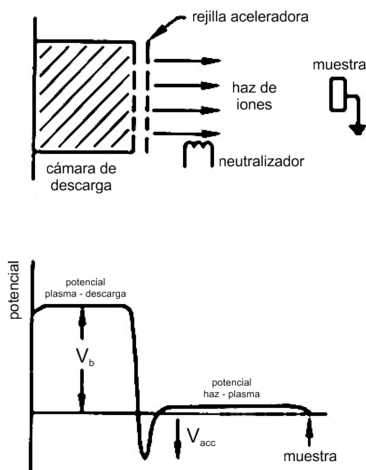


Figura 2.9. Potencial eléctrico en función de la posición en un cañón de iones tipo Kauffman.

Densidad de corriente del haz de iones

El parámetro fundamental del bombardeo iónico, además de la energía de los iones, es la densidad de corriente iónica que se define como el número de iones que llegan a nuestra muestra por unidad de área y unidad de tiempo. Este parámetro todavía cobra más importancia cuando el proceso es reactivo, como ocurre en la síntesis de h-BN, donde la composición de la capa depende de la concentración de iones.

Para la medida de la corriente iónica se utilizó una copa de Faraday conectada a un multímetro Keithley 2000. La copa se coloca en la misma posición que las muestras ya que la distancia detector-fuente influye en la cuantificación de la densidad de corriente debido a la divergencia del haz.

Se utilizaron tres modelos de copa de Faraday cuyo diseño se muestra en la Figura 2.10. Todas las copas constan de cuatro placas. La placa 1 está conectada a tierra para evitar campos eléctricos externos a la copa de Faraday. La placa 2 trabaja como placa retardadora y se coloca a un

potencial positivo para frenar aquellos iones con menor energía que la deseada. La siguiente, placa 3, funciona como placa supresora y está polarizada negativamente, -30V [4], para repeler los electrones presentes en el haz y reflejar los electrones secundarios. Por último, la placa 4 actúa como detector y se encuentra conectada al amperímetro.

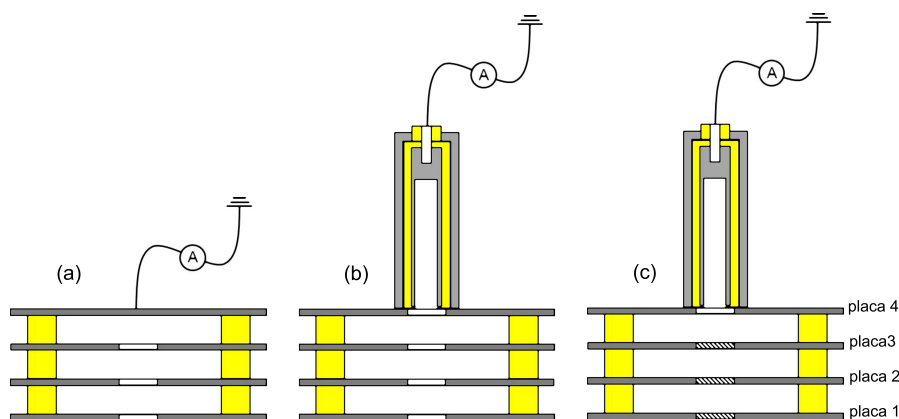


Figura 2.10. Esquema de los tres tipos de copa de Faraday utilizadas para medir la corriente de iones que llega a la muestra.

Inicialmente se utilizó el modelo (a), pero los electrones secundarios emitidos por efecto del bombardeo iónico sobre la placa 4 no llegaban a recombinarse a pesar de la presencia de la placa 3. Esto daba lugar a una sobreestimación de la corriente iónica. Por este motivo, en el diseño (b), la placa 4 se sustituyó por una copa cilíndrica. La probabilidad de que ahora los electrones secundarios escaparan era muy baja y la mayoría se recombinaban de nuevo en las paredes del cilindro. Este modelo permitía una medida fiable de la corriente iónica pero no daba una medida correcta de la energía de los mismos. Para conocer la energía de los iones se aumenta el potencial retardador, cuando este potencial alcanza el valor de la energía de los iones que salen del cañón debe producirse una caída brusca de la

corriente hasta anularse. Sin embargo, al hacer estas medidas con el diseño (b) el resultado no era el esperado, seguramente debido a la interacción de los iones con los campos eléctricos a lo largo de las aberturas. Para remediarlo se introdujo una malla metálica a modo de rejilla en las placas 1-2-3 que aseguraban que los campos eléctricos a lo largo de las aberturas fueran paralelos y constantes. Con este diseño de copa, modelo (c), sí era posible medir la energía de los iones como se ilustra en la Figura 2.11i. Al tomar la derivada de la señal, se obtiene la curva de distribución de energía, Figura 2.11ii.

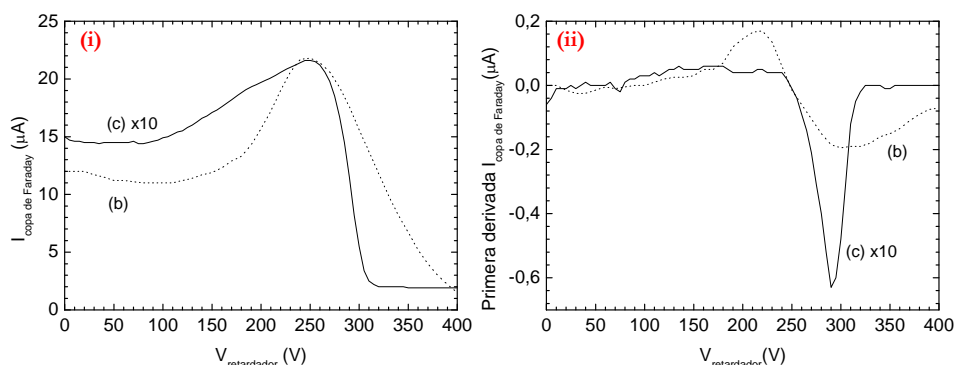


Figura 2.11. (i) Corriente iónica registrada en los modelos de copa de Faraday (b) y (c) en función del voltaje aplicado a la placa retardadora. Medida realizada con iones N_2^+ a 300 eV y una presión de 1×10^{-4} mbar. (ii) Derivada de las señales representadas en (i).

La colocación de las mallas disminuye la densidad de corriente registrada. La transmisión de cada rejilla es del 30% y experimentalmente hemos comprobado que el efecto de 3 rejillas en serie es una transmisión global del 10%.

Para conocer el número de iones de nitrógeno que llegan a nuestra muestra, se ha medido la densidad de corriente en función de la corriente de descarga para distintos voltajes del haz de iones, Figura 2.12a. En todos los casos el

comportamiento es similar, presentando una región lineal para bajas corrientes de descarga hasta llegar a saturar. La saturación se alcanza debido a las repulsiones electrostáticas entre los iones y a la óptica del cañón [5].

La densidad de corriente máxima que se puede alcanzar sigue la ley de Child según la cual la corriente máxima de los iones extraídos, I_b , es proporcional a $V_t^{3/2}$ [6], Figura 2.12b.

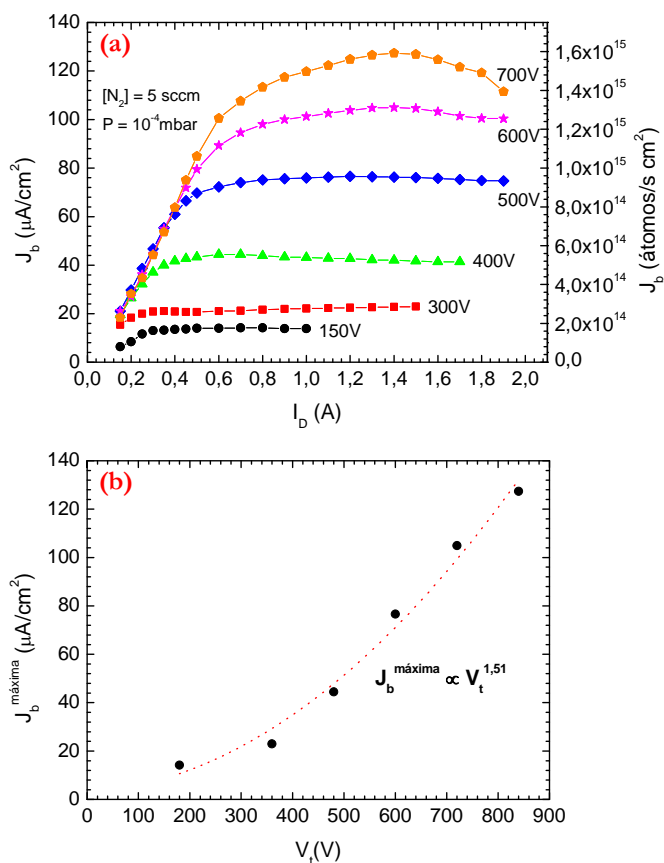


Figura 2.12. (a) Densidad de corriente iónica en función de la corriente de descarga para distintos voltajes del haz. (b) Densidad de corriente máxima en función del voltaje total aplicado.

Del mismo modo que se ha estudiado la distribución angular del flujo atómico procedente de un evaporador, se puede medir el perfil angular de la

densidad de corriente del haz de iones en función de la distancia a la vertical del evaporador como se muestra en la Figura 2.13. Según se deduce de la figura, tenemos una variación máxima del 5% en la densidad de corriente para muestras de hasta 8 cm de diámetro. Los sustratos empleados en este trabajo son menores que este tamaño por lo que podemos asegurar un alto grado de uniformidad en las películas depositadas.

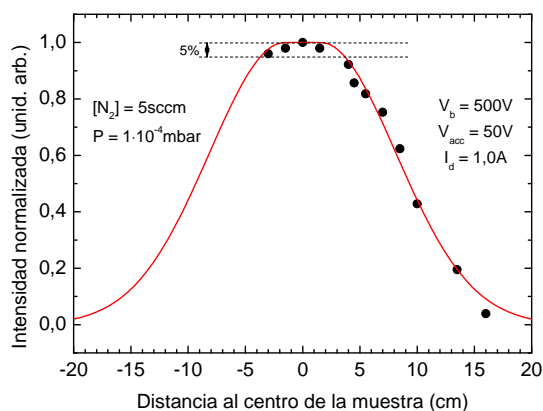


Figura 2.13. Perfil de intensidad de un haz de iones de nitrógeno de 500eV.

2.1.2. Sustratos empleados

Los sustratos empleados para el crecimiento de las capas descritas a lo largo de la tesis son los siguientes:

- Obleas de silicio monocristalino (100) de 152.4 mm de diámetro (6 pulgadas), tipo p dopadas con boro, pulidas por una sola cara y con una resistividad 0-10 Ωcm .
- Obleas de silicio monocristalino (100) de 101.6mm de diámetro (4 pulgadas), sin dopar, pulidas por ambas caras y con una resistividad $>2000 \Omega\text{cm}$. Este sustrato se utilizó para las medidas de espectroscopía infrarroja en modo transmisión, gracias al pulido por ambas caras y a su alta resistividad.

-Obleas de cuarzo monocristalino de 76.2 mm de diámetro (3 pulgadas) pulidas por ambas caras. Sustrato empleado para las medidas de espectroscopía UV-VIS-NIR gracias a su alta transparencia en el rango de medida utilizado (longitud de onda 190-2500 nm).

-Obleas de zafiro monocristalino (0001) de 50.8 mm de diámetro (2 pulgadas), pulidas por ambas caras. Su superficie (0001) tiene estructura hexagonal lo que lo convierte en buen candidato para el depósito de las capas de h-BN y grafeno.

-Lámina de cobre policristalino de 25 μm de espesor y pureza 99,8%. Principalmente utilizado para el depósito de capas de carbono.

2.1.3. Calentamiento durante el depósito

Para lograr una mejor cristalinidad en las muestras y eliminar el mayor número posible de defectos, se estudió el crecimiento de las muestras a distintas temperaturas.

Este calentamiento se logró mediante el uso de dos tipos de calefactores. El primero de ellos, horno (a), de fabricación propia, está formado por dos planchas de acero inoxidable (70x50 mm) entre las cuales se aloja un arrollamiento de hilo de tungsteno (diámetro 250 μm). El tungsteno se encuentra enrollado en una plancha de alúmina (50.8x50.8 mm) a la que se le han practicado 12 ranuras equiespaciadas en dos lados opuestos. Los extremos del hilo terminan en una clema cerámica donde se realizan los contactos. Cuatro tornillos situados en los extremos de las placas de acero permiten sujetar el conjunto quedando una estructura tipo sándwich que apoya sobre el sustrato a calentar.

El paso de corriente a través del hilo da lugar al calentamiento resistivo del sistema. Con ayuda de un termopar (tipo K en vaina de Inconel) se midió la

temperatura del horno para distintos valores de corriente, Figura 2.14. Mediante este diseño se llegaron a alcanzar temperaturas hasta 750 °C.

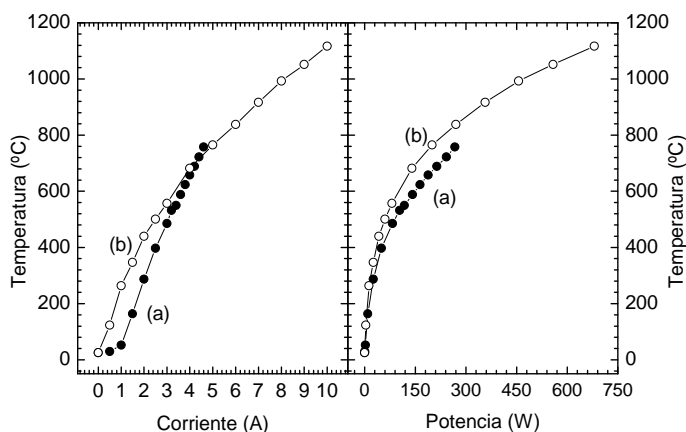


Figura 2.14. Curvas temperatura-corriente y temperatura-potencia para los dos hornos utilizados en este trabajo, (a) y (b).

Para temperaturas superiores se utilizó un calefactor plano comercial (Boralectric) de 60x50 mm, (b). El horno se encuentra apantallado en una dirección por dos carcassas de tántalo para evitar pérdidas de calor por radiación, dejando únicamente expuesta la superficie que soporta el sustrato. Del mismo modo que en el caso del horno anterior, se realizó una calibración corriente-temperatura hasta $T=1100$ °C, Figura 2.14.

2.2. Técnicas de caracterización

En este apartado se resumen brevemente las características de los equipos utilizados para el estudio de las capas sintetizadas.

2.2.1. Perfilometría mecánica o de contacto

En todos los casos el espesor de las muestras crecidas en lámina delgada fue medido por perfilometría mecánica. La técnica consiste en la medida del desplazamiento vertical que se produce en un estilete mientras

se realiza un barrido lineal manteniendo constante la fuerza que éste realiza sobre la superficie de la muestra. El perfilómetro utilizado para estas medidas es de la compañía Veeco Dektak (modelo 150). La punta del estilete tiene un radio de $12\ \mu\text{m}$ y la resolución en profundidad del equipo es de $10\ \text{nm}$ aproximadamente.

Para conocer el espesor de las muestras se realizaron varias mediciones en el escalón formado por la capa depositada y la zona del sustrato enmascarada por el portamuestras. La Figura 2.15 muestra el perfil lateral de la topografía de la superficie recorrida en un barrido estándar.

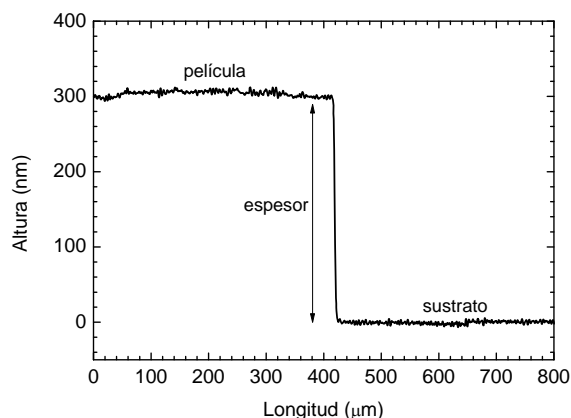


Figura 2.15. Medida del espesor a partir de perfilometría.

2.2.2. Espectroscopías vibracionales

a) Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja (IR) estudia la absorción de la luz que atraviesa un material en función de su frecuencia. Los modos vibracionales aparecen típicamente a valores por debajo de $4000\ \text{cm}^{-1}$, por lo que para estudiar dichas vibraciones moleculares por absorción el rango de frecuencias necesario es el infrarrojo. Al irradiar una muestra con luz infrarroja, los fotones incidentes que tengan la misma frecuencia que alguna

de las vibraciones moleculares del material pueden ser absorbidos, dando lugar a transiciones entre los estados asociados a dichas vibraciones. Estos estados se encuentran cuantizados y según las reglas de selección del momento angular, sólo las transiciones que induzcan un cambio del momento dipolar son sensibles al infrarrojo [7].

En nuestro caso, se utilizó esta técnica para el estudio del sistema B-N gracias a la información que aporta sobre su estructura de enlace.

Los espectros mostrados en este trabajo se han adquirido en modo transmisión con incidencia normal desde 600 hasta 4000 cm^{-1} . Las medidas fueron tomadas con un equipo de la marca ABB, modelo MB3000.

b) Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se basa en el esparcimiento inelástico de la luz o efecto Raman. Cuando se incide sobre un material con un haz de luz monocromático, la mayor parte de la luz es esparcida con la misma frecuencia que la luz incidente (esparcimiento elástico o Rayleigh). Sin embargo, debido a la interacción con las vibraciones de las moléculas del material, una pequeña fracción de la luz sufre desplazamientos de frecuencia iguales a las frecuencias de los modos normales de vibración en el material (esparcimiento inelástico o efecto Raman)[8]. A diferencia de las espectroscopías de absorción, la espectroscopía Raman puede realizarse en el rango más conveniente del espectro electromagnético, normalmente el visible. A través de esta técnica es posible obtener información de la composición, enlace atómico y, en su caso, de la estructura cristalina del material.

En este trabajo se ha utilizado principalmente la espectroscopía Raman para el estudio estructural de las capas de carbono depositadas por IBAD. Todos los espectros Raman fueron adquiridos a temperatura ambiente.

Los equipos utilizados fueron un haz láser de Ar^+ de 512 nm focalizado por un microscopio Olympus BX60M. La señal es detectada por un monocromador Jovin-Yvon HR 460 y un detector CCD (Jovin-Yvon, Spectrum One) refrigerado con nitrógeno líquido. También se utilizó un analizador EZRaman-N de Enwave Optronics provisto con un microscopio LEICA DM300 y láser de Nd:YAG de 532 nm.

2.2.3. Espectroscopías de rayos X

a) Espectroscopía de absorción de rayos X cerca del borde (XANES)

La espectroscopía de absorción de rayos X cerca del borde (XANES, *X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy*) está basada en la interacción inelástica fotón-electrón. Cuando los fotones tienen una energía suficientemente alta pueden dar lugar a transiciones electrónicas desde los niveles internos del átomo hasta la banda de conducción del sólido.

Durante este proceso, el átomo queda excitado debido a la absorción de la luz incidente. Esto conlleva a fenómenos de desexcitación y a la emisión secundaria de fotones y electrones. Para compensar la pérdida de electrones se conecta la muestra a tierra. En principio, el número de fotones absorbidos es proporcional al número de partículas emitidas por lo que midiendo con un picoamperímetro la corriente drenada podemos conocer el espectro de absorción de rayos X de la muestra [9]. Este método de medida es lo que se conoce como ‘detección total de electrones’ (TEY, *Total Electron Yield*) y su profundidad de análisis es de 5 nm aproximadamente.

Para cada elemento químico, la absorción comienza en el momento en el que la energía de los fotones incidentes es igual a la diferencia de energía entre el nivel interno de partida y el mínimo de la banda de conducción. En el espectro puede observarse un aumento abrupto de la señal que es lo que

se conoce como borde de absorción y es característico de cada elemento. La región XANES llega hasta 50 eV por encima de este borde y es una imagen de la densidad de estados desocupados. La forma de esta región es específica para cada material dependiendo de su estructura y entorno de enlace. Si unimos a esto la gran selectividad química de la técnica, se convierte en una herramienta muy útil para la comprensión de la estructura de enlace de nuestras muestras.

Las medidas XANES presentadas en este trabajo nos han permitido determinar los cambios que se producen en las capas de h-BN y C dependiendo de las condiciones de crecimiento.

Los experimentos de absorción XANES se realizaron en la línea PM4 del sincrotrón BESSY-II en Berlín (Alemania). Se utilizó la estación de trabajo SurICat, especialmente equipada para experimentos de absorción de rayos X. Además, se realizaron estudios angulares variando el ángulo de incidencia de la luz sincrotrón respecto a la muestra.

b) Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) es una técnica de análisis superficial basada en el efecto fotoeléctrico [10]. Mediante un haz de rayos X se irradia la muestra excitando los electrones de los orbitales internos de los átomos. Si los fotones tienen suficiente energía, igual o superior a la energía de ionización, se emiten electrones al vacío con una energía cinética, E_k , dada por la ecuación,

$$E_k = h\nu - E_B - \Phi \quad (2.2)$$

donde $h\nu$ es la energía de la radiación incidente, E_B es la energía de enlace de los electrones en el nivel interno y Φ la función de trabajo del material,

definida como la energía necesaria para extraer un electrón desde el nivel de Fermi al nivel de vacío.

En su viaje hacia el exterior los fotoelectrones se ven sometidos a colisiones inelásticas con los electrones ligados del material siendo su recorrido libre medio muy corto. Por tanto sólo se detectarán aquellos fotoelectrones que provengan de las primeras capas atómicas de la muestra analizada [11]. Estos electrones dan información de la composición atómica, estado de oxidación y tipo de enlace químico entre los distintos elementos presentes en nuestra muestra.

El análisis XPS se realizó en la línea PM4 del sincrotrón BESSY-II en Berlín (Alemania). Se utilizó un analizador Scienta SES 100 equipado con un detector bidimensional CCD.

2.2.4. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD, *X-Ray Diffraction*) permite identificar la estructura cristalina de un material (distancia entre planos, tamaño de grano, textura, estrés de la película, etc). El fundamento de la técnica consiste en la difracción de un haz de rayos X por los planos atómicos de una muestra cristalina. Para ello tiene que cumplirse la ley de Bragg [12],

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.3)$$

donde λ es la longitud de onda del haz incidente, d es el espaciado entre planos atómicos y θ el ángulo correspondiente entre el haz y la superficie de la muestra. Es decir, la diferencia de camino para los rayos reflejados en dos planos sucesivos separados una distancia d tiene que ser igual a un múltiplo entero de veces la longitud de onda de la radiación.

Los difractómetros de rayos X admiten normalmente distintas configuraciones. En nuestro caso, la geometría utilizada es la de Bragg-Brentano o configuración θ - 2θ , que es la generalmente utilizada para el caso

de muestras policristalinas. En esta configuración, tanto la fuente de rayos X como el detector forman un ángulo θ con la superficie de la muestra. A su vez el detector forma un ángulo 2θ con el haz incidente como se ilustra en la Figura 2.16. Conseguimos así optimizar la convergencia del haz en el detector y tener mejor resolución.

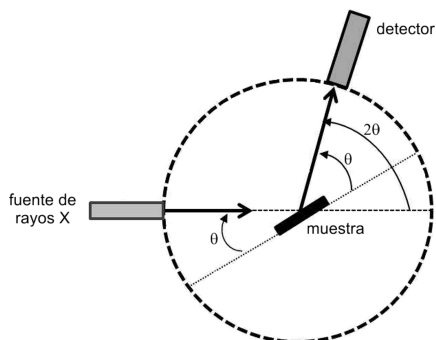


Figura 2.16. Esquema de la geometría de Bragg-Brentano.

De esta forma obtenemos un difractograma de las reflexiones provenientes de las familias de planos que se encuentran paralelos a la superficie de la muestra analizada.

Al hacer un barrido θ - 2θ , la profundidad de análisis suele ser del orden de micras, llegando a las decenas de micras según el tipo de material y la radiación incidente. En general, esto conlleva a que aparezcan picos del sustrato (normalmente monocristalino) en nuestro difractograma, mientras que los asociados a nuestra película serán más débiles. Por lo tanto, para películas por debajo de $1\text{ }\mu\text{m}$ de espesor conviene utilizar la geometría de incidencia rasante.

En la configuración de incidencia rasante el ángulo de incidencia y detección están desacoplados. La fuente de rayos X forma un ángulo α con la superficie de la muestra y se mantiene fijo. El ángulo elegido

normalmente es pequeño, en nuestro caso 0.5° . Por otro lado, el detector realiza un barrido en ángulos 2θ , tal y como se ve en la Figura 2.17.

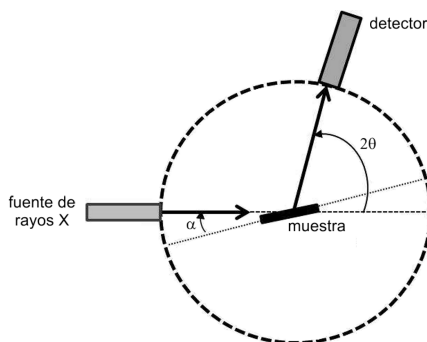


Figura 2.17. Esquema de la geometría de incidencia rasante.

Mediante esta geometría, el recorrido del haz a lo largo de la capa es mayor aumentando la interacción con ésta. Además, evitamos la contribución del sustrato en nuestros difractogramas. Gracias a la geometría en incidencia rasante, podemos analizar planos que se encuentren inclinados con respecto a la superficie de la muestra.

Los difractogramas adquiridos en la configuración de Bragg-Brentano se llevaron a cabo con un difractómetro BRUKER D8 Advance mientras que las medidas en incidencia rasante fueron realizadas con un difractómetro Philips X'Pert Pro. En ambos casos se utilizó la radiación de Cu $K\alpha$ (1.5405 \AA).

2.2.5. Caracterización microscópica

a) Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de las capas depositadas ha sido estudiada por microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*).

Su modo de operación consiste en barrer la superficie de la muestra con un haz de electrones altamente energético (desde cientos de eV hasta decenas

de keV) generado por un filamento y focalizado mediante campos electromagnéticos [13].

La interacción de los electrones con el material da lugar a distintas formas de radiación siendo dos las utilizadas para la formación de imágenes SEM, los electrones secundarios y los retrodispersados. Los electrones secundarios son los de menor energía (<50 eV) y se producen como resultado de la interacción entre los electrones del haz y los electrones de la banda de conducción del sólido dando lugar a la expulsión de estos últimos con energías de unos pocos electronvoltios. Debido a su baja energía, sólo aquellos que provengan de las capas superficiales son capaces de formar imagen SEM. Por otro lado, los electrones retrodispersados son electrones del haz incidente que han colisionado con los átomos de la muestra y han sido reflejados, siendo mucho más energéticos. De esta forma, los electrones secundarios dan una imagen de la apariencia tridimensional de la muestra mientras que los retrodispersados revelan diferencias en la composición química por diferencias de contraste.

Además, si el microscopio está equipado con una microsonda de rayos X de energía dispersiva (EDX, *Energy Dispersive X-ray*) es posible analizar la composición química de la muestra a nivel micrométrico.

Las imágenes SEM presentes en este trabajo fueron adquiridas con un microscopio Hitachi SU-8000.

b) Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, *Transmission Electron Microscopy*), nos ha proporcionado información estructural a nivel nanométrico de las muestras depositadas.

En este caso, la imagen se obtiene a partir de un haz de electrones de alta energía (generalmente por encima de los 100 keV) que atraviesa la muestra que se quiere analizar [14].

El haz de electrones generado normalmente por un filamento, es acelerado y posteriormente focalizado con una serie de lentes electromagnéticas sobre la muestra a estudiar. Para que el haz de electrones atravesase completamente la muestra, es necesario que el espesor de la misma no supere los 50 nm. Si la muestra no cumple estas condiciones, es necesario reducir el espesor mediante devastado por bombardeo iónico, pulido mecánico o técnicas de ataque químico.

En este trabajo se ha utilizado un microscopio JEOL JEM 3000F instalado en el Centro de Microscopía Electrónica perteneciente a la Universidad Complutense de Madrid.

c) Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)

La técnica de AFM (*Atomic Force Microscopy*) nos ha permitido conocer la rugosidad de las capas de h-BN así como estudiar la morfología superficial y la topografía de nuestras capas.

Esta técnica requiere de una punta muy fina colocada al final de una micropalanca (*cantilever*). Su principio de operación se basa en la medida de la fuerza originada por la interacción entre los átomos de la punta y los átomos de la superficie de la muestra [15]. Las fuerzas interatómicas que actúan en el proceso dependen de la distancia entre punta y muestra, y dicha interacción se obtiene a partir del potencial de Leonard-Jones. Este potencial describe la energía de interacción, en función de la distancia, de dos átomos o moléculas cuando su separación es de unos pocos angstroms. Cuando la punta y la muestra están situadas a menos de 10 Å la fuerza es repulsiva porque las nubes electrónicas de los átomos que forman la punta y

la superficie de la muestra se repelen. Para distancias mayores la fuerza es atractiva, en este caso las fuerzas de Van der Waals son las predominantes. El barrido de la superficie de la muestra, manteniendo la fuerza de interacción constante, permite obtener una imagen topográfica de la superficie.

Las fuerzas de interacción se miden a través del desplazamiento del *cantilever*. Un haz láser se focaliza sobre la micropalanca, de tal forma que cada deformación del *cantilever* se traduce en una deflexión del haz láser que es detectado por un fotodiodo. El fotodiodo permite separar las señales originadas por el movimiento vertical (fuerza normal), de aquellas resultado del movimiento de torsión del *cantilever* al deslizarse sobre la superficie (fuerza lateral de fricción).

En todos los casos las muestras se analizaron en condiciones ambientales. Los equipos utilizados fueron Nanoscope IIIa y Agilent 5500 PicoPlus. La rugosidad cuadrática media de las películas fue calculada directamente a partir de las imágenes de AFM utilizando para ello el programa *Gwyddion*.

2.2.6. Propiedades ópticas: espectrofotometría UV-vis-NIR

La espectrofotometría ultravioleta-visible-infrarrojo cercano (UV-vis-NIR) estudia la absorbancia, transmitancia o reflectancia de los materiales [16]. Las regiones del espectro electromagnético bajo estudio son: ultravioleta cercano (190-400 nm), visible (400-750 nm) e infrarrojo cercano (750-2500 nm).

El espectrofotómetro permite dos modos de operación: transmisión o reflexión. En nuestro caso hemos utilizado el modo transmisión ya que estábamos interesados en conocer la fracción de luz que atraviesa nuestra muestra al hacer incidir sobre ella un haz de luz.

A su vez la luz transmitida presenta dos componentes: directa y difusa. La suma de ambas contribuciones da la transmitancia total de nuestra muestra. Dependiendo de la rugosidad y porosidad del conjunto muestra-sustrato, la componente difusa tendrá mayor o menor relevancia. La configuración del sistema varía en función de qué componente queramos medir. En el caso de la transmisión directa, hemos utilizado la unidad de detección directa (DDU, *Direct Detector Unit*) del espectrofotómetro, que analiza la luz que atraviesa la muestra sin experimentar cambios en su dirección. Para el caso de la componente difusa y de la transmisión total el equipo dispone de una esfera integradora capaz de registrar la luz que se transmite en varias direcciones al atravesar la muestra.

Los sustratos utilizados para estas medidas han sido cuarzo y zafiro pulidos por ambas caras, ambos con una alta transmitancia en el rango de estudio. Las capas depositadas sobre ellos presentan baja rugosidad y alto grado de compactación por lo que las medidas de transmitancia se han realizado con la DDU puesto que la componente difusa es despreciable.

Previo a la medida de cada una de nuestras capas, se toma el espectro del aire como referencia. Posteriormente se registra el espectro de un sustrato virgen y finalmente el de nuestra muestra. De la diferencia entre ambas medidas conocemos la transmitancia de la capa depositada.

El sistema utilizado ha sido un espectrofotómetro SolidSpec 3700 de la casa Shimadzu.

2.2.7. Propiedades eléctricas: estación de 4 puntas

Para la medida de la resistividad eléctrica de las capas de carbono depositadas sobre sustratos de cuarzo se utilizó el método de 4 puntas [17]. Entre los dos electrodos más extremos se hace circular corriente mientras que se mide voltaje en los dos internos. De esta forma, la corriente que fluye

entre los electrodos internos es virtualmente nula si el equipo cuenta con un voltímetro con alta impedancia de entrada.

La geometría del sistema juega un papel importante a la hora de aplicar una corrección geométrica de la medida y obtener la magnitud intrínseca al material. En nuestro caso, las medidas se realizaron apoyando las 4 puntas sobre la región central de las muestras circulares. En esta configuración, la resistencia superficial (R_s *sheet resistance*) de las capas delgadas puede definirse como [18],

$$R_s = 4,532 \frac{V}{I} \quad (2.4)$$

donde el valor 4,532 corresponde al factor geométrico, I la intensidad entre los electrodos externos medida en amperios y V el voltaje recogido en los electrodos internos en voltios.. Del ajuste lineal podemos conocer el valor de R_s . Suponiendo que la muestra es homogénea y de espesor uniforme, la relación entre la resistencia superficial y la resistividad del material se define como,

$$\rho(\Omega cm) = R_s \cdot d \quad (2.5)$$

considerando d el espesor de la capa medido en cm.

El equipo utilizado es una estación de puntas de la marca Jandel modelo RM2.

2.2.8. Espectroscopía de emisión óptica por descarga luminiscente (GDOES)

La espectroscopía de emisión óptica por descarga luminiscente (GDOES, *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*) es una técnica capaz de dar información composicional en profundidad de las capas a estudiar. Durante el proceso la muestra se erosiona por la acción de iones de Ar^+ y otras especies neutras de muy baja energía (<50 eV) generados por

radiofrecuencia. Los átomos erosionados se excitan seguidamente en el plasma y se desexcitan emitiendo fotones con una determinada longitud de onda, lo que permite distinguir los diferentes elementos presentes en la muestra. Estos fotones entran en una red de difracción y se recogen por una serie de fotomultiplicadores situados a lo largo de un anillo de Rowland (Figura 2.18) [19,20].

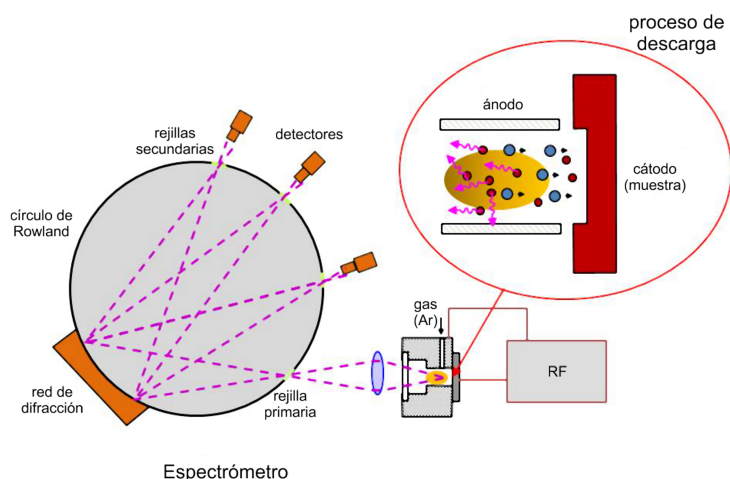


Figura 2.18. Esquema del método de medida de un sistema GDOES.

Los perfiles mostrados en esta memoria se han adquirido con un equipo Horiba Jobin Yvon RF GD Profiler equipado con un ánodo de 4 mm de diámetro. Los perfiles cuantificados se obtienen de forma automática usando el programa QUANTUM Intelligent Quantification de Jobin Yvon.

2.3. Referencias

- [1] L. Holland, *Vacuum Deposition of Thin Films*, 4th ed., Wiley, 1956.
- [2] S. Schiller, U. Heisig, S. Panzer, *Electron Beam Technology*, John Wiley & Sons, New York, 1982.
- [3] L. Vossen, W. Kern, *Thin Film Processes II*, 1991.
- [4] J.R. McNeil, A.C. Barron, S.R. Wilson, *Applied Optics* **23**, 4–552 (1984).
- [5] M. Nastasi, J.W. Mayer, J.K. Hirvonen, *Ion-Solid Interactions. Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, 1996.
- [6] S. Humphries, *Journal of Computational Physics* **204**, 587–597 (2005).
- [7] W.S. Lau, *Infrared characterization for microelectronics*, World Scientific, 1999.
- [8] J.R. Ferraro, K. Nakamoto, C.W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, Elsevier, 2003.
- [9] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer, 1992.
- [10] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer Physical electronics, 1979.
- [11] M.P. Seah, *Vacuum* **34**, 463–478 (1984).
- [12] J.M. Thomas, *Nature* **491**, 186–187 (2012).
- [13] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy*, Springer, Berlín, 1985.
- [14] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, Springer, Berlín, 1984.
- [15] G. Binnig, F.C. Quate, C. Gerber, *Physical Review Letters* **56**, 930–933 (1986).
- [16] M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2002.
- [17] S. Hasegawa, F. Grey, *Surface Science* **500**, 84–104 (2002).
- [18] L.J. Swartzendruber, *Solid-State Electronics* **7**, 413–422 (1964).
- [19] R. Escobar Galindo, R. Gago, A. Lousa, J.M. Albella, *Trends in Analytical Chemistry* **28**, 494–505 (2009).
- [20] R. Escobar Galindo, R. Gago, D. Duday, C. Palacio, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **396**, 2725–2740 (2010).

CAPÍTULO 3

Crecimiento y caracterización de láminas delgadas de nitruro de boro hexagonal (h-BN)

En este capítulo nos centraremos en el análisis del h-BN en lámina delgada discutiendo la composición química, la calidad cristalina y la textura de las capas depositadas.

3.1. Introducción. Estructuras cristalinas del BN

El nitruro de boro (BN) es un compuesto III-V muy interesante tanto desde el punto de vista científico como tecnológico gracias a las peculiares propiedades que presenta: baja densidad, buena conductividad térmica y resistividad eléctrica, baja reactividad química y elevada transparencia.

Se trata de un compuesto que no se encuentra en la naturaleza de forma natural y, por tanto, ha de ser sintetizado artificialmente. De las condiciones de preparación y síntesis depende que en el material domine la estructura hexagonal (h-BN), cúbica (c-BN), wurtzita (w-BN) o romboédrica (r-BN)

siendo estas dos últimas las menos frecuentes. También puede estar presente en estado amorfo, no cristalino.

El nitruro de boro presenta fases sólidas similares a las del carbono pero diferentes a las que presentan otros sólidos del grupo IV y compuestos del grupo III-V. Por un lado están las fases denominadas de alta densidad, que corresponden al c-BN o zinc blenda y w-BN, comparables al diamante cúbico y a la lonsdaleíta o diamante hexagonal, respectivamente. Por otro lado están las formas de baja densidad, h-BN y r-BN. También existe el nitruro de boro turbostrático (t-BN), como variación de estas últimas, y estructuras cristalinas mixtas o nitruro de boro amorfo con cierto orden de corto alcance. A presión atmosférica, la fase más estable del nitruro de boro es la hexagonal.

Las fases de baja densidad consisten en capas de anillos hexagonales formadas por átomos alternados de B y N con hibridación sp^2 . La fase más común es la hexagonal ($\rho = 2.28 \text{ g/cm}^3$), en ella las capas de hexágonos se apilan siguiendo una secuencia AaAa en la que los átomos de boro de una capa se encuentran directamente debajo de los átomos de nitrógeno de la capa siguiente (Figura 3.1). Esta secuencia de apilamiento contrasta con la del grafito hexagonal, ABAB, donde un plano está desplazado respecto a la capa siguiente.

En el h-BN, los átomos de B y N de una misma capa, o plano basal, se encuentran unidos mediante fuertes enlaces de naturaleza covalente-iónica, mientras que los enlaces entre capas son débiles, de tipo Van der Waals. Como consecuencia, la longitud del enlace para los primeros es más corta

(0.1446 nm) que para los últimos (0.33306 nm). Los parámetros de red para esta estructura son $a=0.250399\pm0.000005$ nm y $c=0.66612\pm0.00005$ nm [1]. Una forma menos común es la estructura romboédrica, con una secuencia de apilamiento ABCABC. En el r-BN, los hexágonos de una capa son trasladados paralelamente respecto de los de la capa siguiente, de capa en capa (Figura 3.1). En este caso los parámetros de red son $a=0.2507\pm0.0003$ nm y $c=1.000\pm0.001$ nm [2]. El nitruro de boro turbostrático es otra forma de baja densidad del BN en el que los planos basales se apilan aleatoriamente a lo largo de la dirección perpendicular a los planos. En este caso, el orden tridimensional está limitado, siendo la distancia entre las capas un 3-4% más grande que la esperada para una estructura perfectamente ordenada.

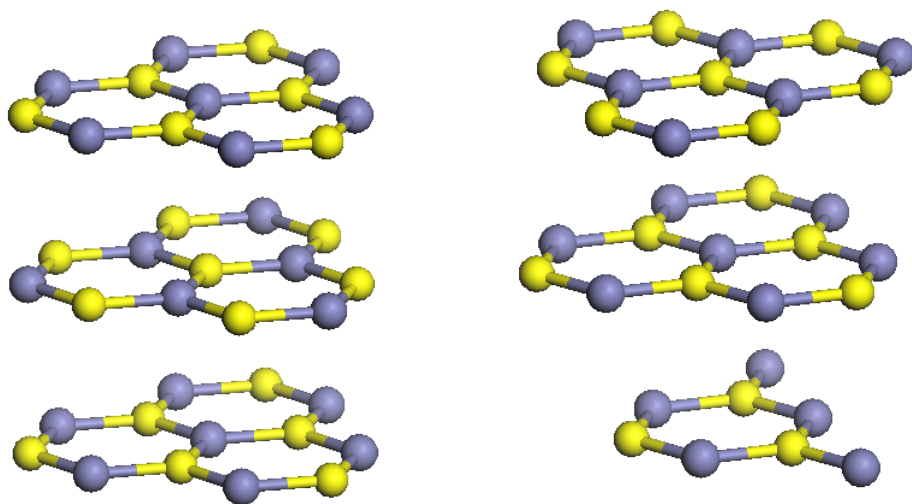


Figura 3.1. Estructura cristalina del h-BN (izquierda) y del r-BN (derecha)

Entre las fases más densas del nitruro de boro, la cúbica o zinc blenda ($\rho=3.48$ g/cm³) es la más estable, en contraposición con el resto de nitruros del grupo III. Su estructura cristalina (Figura 3.2), al igual que el diamante, está formada por dos redes cúbicas centradas en las caras, interpenetradas y

desplazadas una distancia de $1/4$ respecto de la diagonal principal. La celda unidad resultante es un cubo de parámetro de red $a=0.3615\pm0.0001$ nm [3,4], con cuatro átomos de boro y cuatro de nitrógeno, dado que cada una de las redes contiene sólo átomos de una de las especies. De hecho, cada átomo ocupa el centro de un tetraedro, los vértices del cual son ocupados por cuatro primeros vecinos, que son de la otra especie.

La fase wurtzita del BN es metaestable, tiene una celda unidad hexagonal que contiene seis átomos de boro y seis átomos de nitrógeno. En este caso los parámetros de red son $a=0.2553\pm0.0003$ nm y $c=0.420\pm0.003$ nm [3,5]. La estructura cristalina (Figura 3.2) consiste en dos capas hexagonales de un solo tipo de átomo cada una, interpenetradas y desplazadas a lo largo del eje c una distancia $5/8c$, una respecto a la otra.

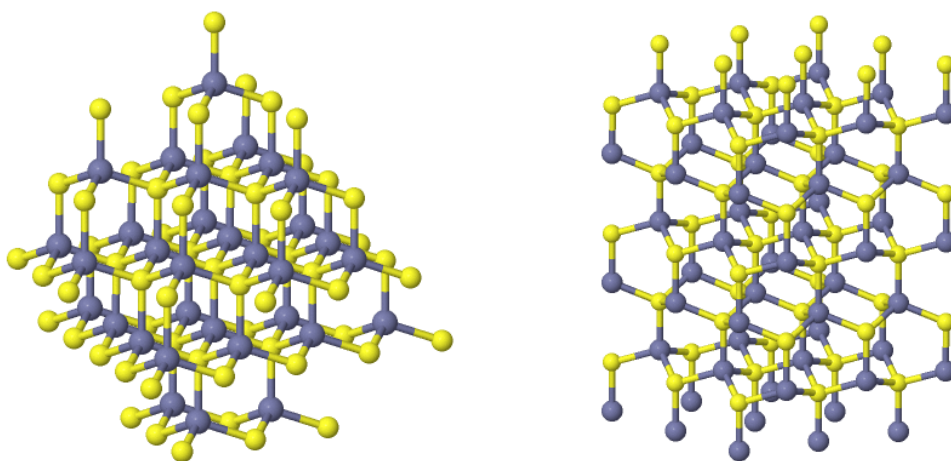


Figura 3.2. Estructura cristalina del c-BN(izquierda) y del w-BN (derecha).

Comparando ambas fases, c-BN y w-BN, se observa que las estructuras son muy parecidas. En ambos casos, los átomos se encuentran tetracoordinados, con hibridación sp^3 , y los primeros vecinos de un átomo de B siempre son átomos de N y a la inversa. La principal diferencia entre ambas estructuras

se encuentra en la secuencia de apilamiento, ABABAB para el w-BN y ABCABC para el c-BN. Esto hace que los segundos vecinos se alternen, en el primer caso, o se eclipsen mutuamente en el segundo caso (Figura 3.2).

Otra diferencia es que todos los enlaces del c-BN tienen la misma longitud mientras que en w-BN presenta dos longitudes de enlace ligeramente diferentes. En todos los casos, los enlaces son fuertes, de tipo covalente-iónico, confiriendo a ambas estructuras una dureza muy superior a la de las fases gráficas. Finalmente, tanto el c-BN como el w-BN presentan planos cristalinos polares, es decir, conteniendo sólo uno de los dos tipos de átomos. Así, el plano polar primario del c-BN es el (111) mientras que el del w-BN es el (0001).

3.2. Composición química. Formación de h-BN por evaporación reactiva

Existen distintas técnicas de crecimiento para este compuesto como son la pulverización catódica, evaporación por electrones, láser pulsado, síntesis química, etc [6–10]. En nuestro caso hemos utilizado IBAD reactivo para la fabricación de las muestras. Este sistema utiliza fuentes independientes de boro y nitrógeno, lo que permite seleccionar separadamente los flujos incidentes de cada especie presentes durante el crecimiento y de esta forma controlar la composición de la capa. Además de los mecanismos físicos que tienen lugar por la energía transferida en la colisión, interviene la reactividad entre átomos e iones [11].

Los depósitos se han realizado sobre sustratos Si(100) de alta resistividad y pulido por ambas caras, de forma que pudieran realizarse medidas IR.

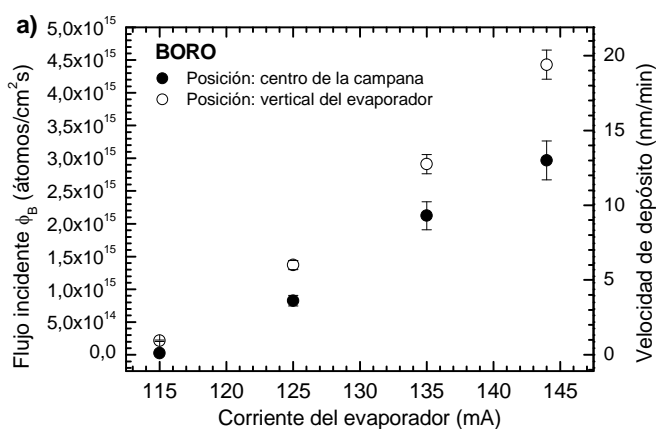
A continuación se describen los resultados obtenidos utilizando terrones de boro como fuente de los átomos de B para la formación de las capas.

a) Láminas de h-BN a partir de la evaporación de boro (B)

Para conseguir la composición deseada en las capas, necesitamos conocer los flujos atómicos que llegan hasta el sustrato de cada una de las especies. Además, es necesario tener en cuenta la reactividad entre los elementos presentes y los procesos físicos que tienen lugar, ya que ambos factores determinan la composición de las capas.

A partir de la curva de calibración de la velocidad de depósito de B (Figura 2.5) se obtiene el flujo atómico incidente de este elemento, suponiendo un coeficiente de pegado unidad y una densidad de las capas igual a la del material en volumen. En la Figura 3.3a está representado el flujo incidente en función de la corriente del evaporador. El voltaje acelerador aplicado es de 7 keV mientras que la región bombardeada del crisol es de $12 \times 12 \text{ mm}^2$.

Por otro lado, el flujo de iones de nitrógeno que llegan al sustrato durante el bombardeo (Figura 3.3b) se calcula a partir de la densidad de corriente iónica de N_2^+ medida con la copa de Faraday (figura 2.10c del capítulo 2).



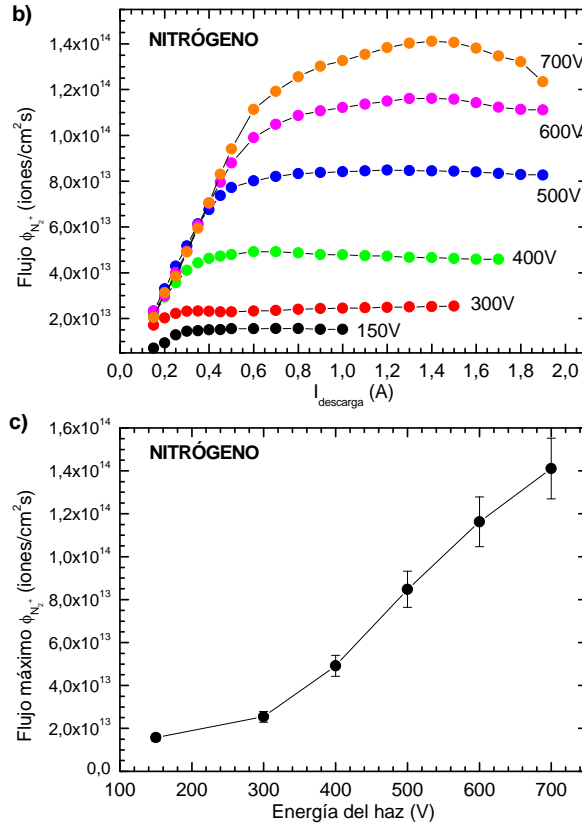


Figura 3.3. a) Flujo de átomos de boro que llegan hasta el plato portamuestras en la posición central del mismo así como en la vertical del evaporador. b) Flujo de iones de nitrógeno en la posición central en función de la corriente de descarga del cañón. c) Flujo máximo de iones para las distintas energías del haz.

La conversión a número de átomos o iones por unidad de tiempo y de superficie se realiza mediante las ecuaciones,

$$\Phi_B = \frac{v_d \cdot \rho_B \cdot N_A}{P_a} \quad (3.1)$$

$$\Phi_{N_2^+} = \frac{J_B}{|e|} ; \Phi_N = 2\Phi_{N_2^+} \quad (3.2)$$

donde Φ_B representa el flujo de boro, v_d la velocidad de depósito, ρ_B la densidad del elemento, N_A el número de Avogadro y P_a el peso atómico correspondiente. En el caso del nitrógeno, $\Phi_{N_2^+}$ indica el flujo de iones

mientras que J_B y $|e|$ se refieren a la densidad de corriente iónica y la carga del electrón, respectivamente. Por sencillez se ha supuesto que el haz de iones de nitrógeno está compuesto principalmente por iones N_2^+ , como confirman las mediciones de Van Vecthen *et al* [12], donde se estimó que el haz de nitrógeno está formado por un 89% de N_2^+ y un 11% de N^+ , en condiciones similares a las de este trabajo. De esta forma, el flujo de átomos de nitrógeno susceptibles de ser incorporados al material es aproximadamente el doble del flujo de iones incidentes.

En todas las muestras crecidas en esta tesis se busca una relación $[B]/[N]$ igual a uno por lo que a priori ϕ_B y ϕ_N deberían ser iguales. Sin embargo, según demostró Caretti *et al.* [7] el coeficiente de pegado del boro es inferior a 1 durante el bombardeo iónico, siendo este efecto más acusado conforme la energía de los iones es mayor. Por este motivo, para obtener láminas delgadas de nitruro de boro con estequiometría 1:1, se fijó una relación de flujos atómicos incidentes $B/N \sim 4$ correspondiente a corrientes de 115-125 mA en el evaporador de boro.

La composición de las capas se ha estudiado en función de la energía de los iones y la temperatura del sustrato. En este punto conviene aclarar las condiciones de depósito de menor energía de bombardeo y menor temperatura del sustrato. Con respecto a la energía, los iones de menos de 100 eV se obtuvieron al operar el cañón sin voltaje extractor. En esta configuración se consigue un plasma compuesto de electrones e iones donde la energía de estos últimos es la correspondiente a la descarga ánodo-cátodo, ~ 50 eV, como pudimos comprobar con la copa de Faraday. En lo sucesivo se considerarán estas condiciones como iones de 50 eV, si bien

conviene tener presente la llegada de electrones hasta la muestra provenientes del cañón. Con respecto a la temperatura, señalar que debido a los procesos de transferencia de energía durante el crecimiento, la temperatura de partida que adquiere el sustrato sin aporte adicional de calor oscila entre temperatura ambiente y unos 125 °C. Esto depende de la energía de bombardeo y del número de fuentes de evaporación que se estén utilizando durante el experimento, sólo el evaporador de boro o también el de carbono. En lo sucesivo se considerará una temperatura de (75 ± 50) °C para depósitos sin calentamiento intencionado dado que la geometría del sistema de evaporación impide la medida directa de la temperatura en la superficie de la muestra con un pirómetro.

En casi todas las capas crecidas se obtuvieron valores B:N~1:1 como muestran las medidas XPS de la Figura 3.4. Para iones de 50 eV la relación $[B]/[N]$ se hace mayor que 1 a bajas temperaturas. En estas condiciones la reactividad entre ambas especies es insuficiente, dando lugar a muestras con exceso de boro. A medida que subimos la temperatura, la energía térmica favorece la reacción entre el boro y el nitrógeno dando lugar al compuesto h-BN. En el caso de iones de 700 eV la composición es próxima a uno, aunque ligeramente inferior en las muestras crecidas con aporte de calor, seguramente debido a la incorporación de nitrógeno en la red hexagonal sin haber reaccionado con el boro. En cualquier caso, la concentración de este nitrógeno ‘extra’ es muy baja puesto que no se llega a observar por otras técnicas como veremos a continuación.

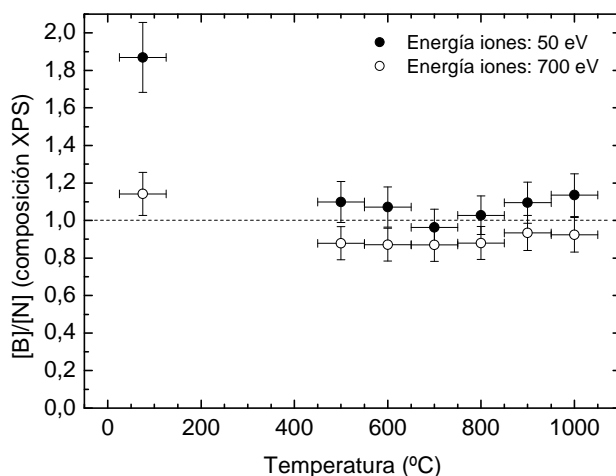


Figura 3.4. Composición $[B]/[N]$ de muestras crecidas a distintas temperaturas con iones de 50 eV y 700 eV, calculada a partir de medidas XPS.

A continuación se muestra el espectro global de XPS de un h-BN depositado por IBAD a 1000 °C y una energía de los iones de 50 eV, Figura 3.5a. Además de la señal de B(1s) y N(1s) procedente de la capa, se observa también la correspondiente a Si(2s) y Si(2p) procedente del sustrato de Si y la señal de O(1s) y de C(1s) procedente de la contaminación superficial debido a la exposición de la muestra a la atmósfera. Las señales de O y C no corresponden a la capa de nitruro de boro porque en los espectros detallados de B y N (Figura 3.5b-c) no se observan intensidades asociadas a la formación de óxidos ni de carburos. Las señales correspondientes a estos niveles internos B(1s) y N(1s) son estrechas y con una única componente. La anchura a mitad de máximo es de 1.0 eV para B(1s) y de 1.1 eV para N(1s). El pico de B(1s) está centrado en torno a 190.3 eV, mientras que el correspondiente al N(1s) se sitúa a 398.0 eV. Estos valores concuerdan con los reportados comúnmente para el h-BN en la bibliografía [13–15].

Para calcular la composición $[B]/[N]$ a partir de la señal XPS se ha considerado que la capa de contaminación atenúa aproximadamente por

igual las intensidades de B y N, y que únicamente es necesario corregir dichas intensidades por las secciones eficaces de fotoionización a la energía de excitación empleada (620 eV), que según los valores tabulados son de $\sigma_B=0.0811$ Mbarn y $\sigma_N=0.2551$ Mbarn [16,17].

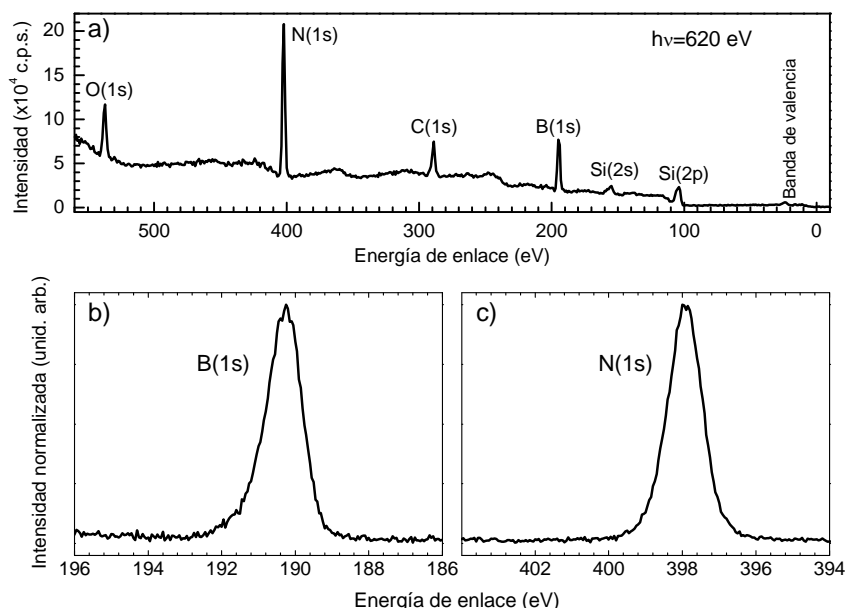


Figura 3.5. a) Espectro global de XPS de una muestra crecida por IBAD a 1000 °C y energía de bombardeo de 50 eV. b) y c) Espectros XPS de los niveles internos B(1s) y N(1s). La relación estequiométrica de la muestra es $[B]/[N] \sim 1$.

Al ser el h-BN un material aislante, el análisis XPS se ha realizado sobre muestras delgadas, de espesor ~ 10 nm, para evitar los problemas de carga que aparecen cuando el espesor es mayor. La Figura 3.6, muestra las señales de boro y nitrógeno en el caso de muestras de distinto espesor, pero crecidas bajo las mismas condiciones de depósito.

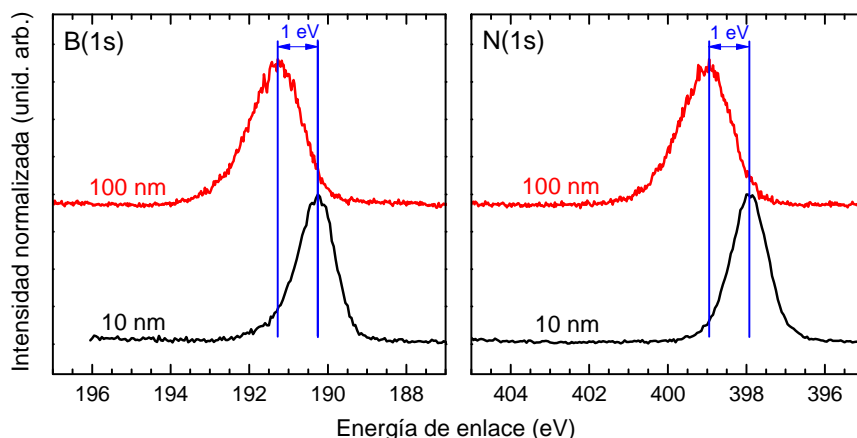


Figura 3.6. Señales de fotoemisión de B(1s) y N(1s) para dos muestras de h-BN crecidas con las mismas condiciones de depósito pero de espesor distinto, 10 y 100 nm.

Las señales de fotoemisión B(1s) y N(1s) se encuentran desplazadas 1 eV hacia mayores energías de enlace entre muestras idénticas pero de diferente espesor, 10 y 100 nm respectivamente. En el proceso de fotoemisión la superficie de la muestra adquiere un exceso de carga positiva debido a los fotoelectrones emitidos. Sin embargo, si la muestra es lo suficientemente conductora, este exceso de carga se drena a tierra y la superficie se neutraliza. En el caso de muestras aislantes la carga se acumula en la superficie, generando un potencial positivo que disminuye la energía cinética con la que salen los fotoelectrones. Esto conlleva un desplazamiento de las señales hacia mayores energías de enlace. Este fenómeno cobra mayor importancia cuanto mayor es el espesor, como se comprueba en la Figura 3.6 [18].

Otra diferencia es el ensanchamiento de los picos correspondientes a la muestra de mayor espesor con respecto a la de 10 nm. Mientras que las señales de B y N en el h-BN de 10 nm tienen una FWHM de 1.1 eV, para el

caso de la muestra de 100 nm este parámetro aumenta a 1.5 eV en el B y hasta 1.6 eV en el N.

Para el caso del máximo de la banda de valencia, mostrado en la Figura 3.7, también aparece el desplazamiento asociado al potencial superficial generado por la fotocarga.

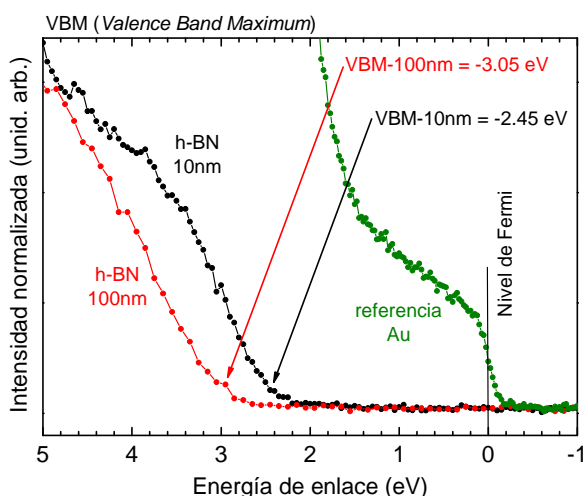


Figura 3.7. Señal de la banda de valencia para las muestras h-BN de 10 y 100 nm.

Se han realizado medidas de absorción de rayos X (XANES) para estudiar el entorno de enlace y las características estructurales de nuestras muestras. Con esta técnica evitamos los problemas de carga que presenta el XPS y que dificultan la correcta interpretación de los resultados. Además, la espectroscopía XANES ofrece la posibilidad de realizar medidas angulares sobre las capas, estudio muy interesante en el caso de materiales con estructura anisótropa como es el h-BN. Todo ello unido a la gran sensibilidad química de la técnica ha sido el motivo por el cual la hemos elegido como la principal herramienta para el estudio de las muestras de h-BN.

Utilizando la misma muestra que se empleó para el estudio XPS de la Figura 3.5, se han realizado medidas XANES con incidencia de la luz a 45° . Este ángulo de incidencia será el utilizado en todos los espectros XANES que se muestren a continuación hasta que no se discutan los estudios angulares en el apartado 3.4.

En la Figura 3.8 están representadas las intensidades de absorción de las regiones boro y nitrógeno de un h-BN crecido por IBAD a 1000°C con iones de 50 eV. Ambas señales coinciden prácticamente con las de la referencia de h-BN de polvo cristalino observándose estados correspondientes a transiciones π^* y σ^* , indicados en la parte superior de las gráficas.

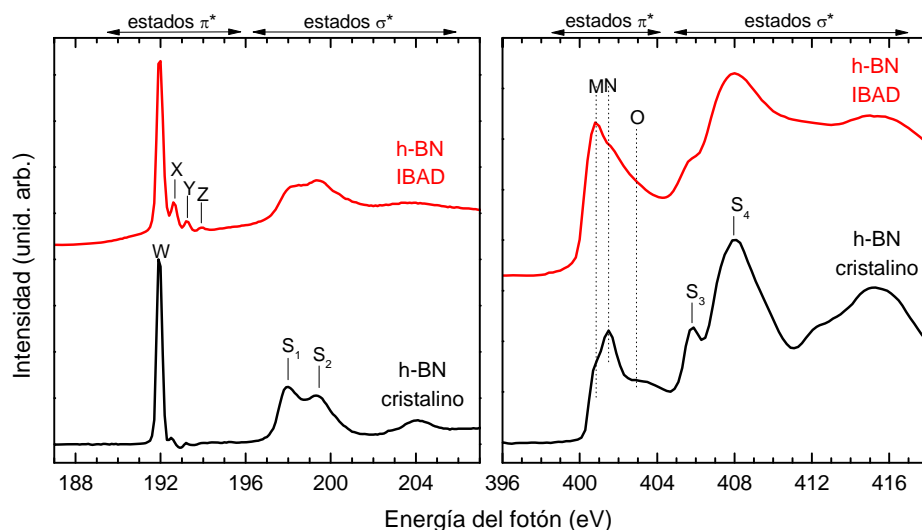


Figura 3.8. Espectros XANES correspondientes a una referencia de h-BN cristalino en forma de polvo y una lámina delgada depositada por IBAD a 50 eV/ 1000°C .

Centrándonos en el espectro B(1s), la transición excitónica B(1s \rightarrow π^*) de nuestra muestra cae exactamente en la misma posición que la de la referencia, 192.0 eV [19]. Respecto a la región de estados σ^* B(1s,) se observan 2 picos S₁(198.0 eV) y S₂(199.3 eV) de distinta intensidad cuya

resolución está directamente relacionada con la cristalinidad de la muestra. S_1 aparece ligeramente desplazado en la muestra IBAD hacia mayores energías, lo que indica una distancia interatómica B-N ligeramente mayor que en la muestra de referencia, aparentemente relacionada con la presencia de los picos de defectos X-Z [20].

En el espectro N(1s), la región π^* se caracteriza por las transiciones M(400.9 eV) y N(401.5 eV) para la referencia en forma de polvo cristalino, siendo N más intenso que el pico M. Sin embargo, en la muestra crecida por IBAD es el pico M más intenso que el N y se distingue una señal adicional a 402.2 eV. La región σ^* se caracteriza por los picos S_3 (405.6 eV) y S_4 (408.0 eV), dichos estados tienden a solaparse y perder definición conforme perdemos periodicidad en la red cristalina.

Como técnica complementaria se ha utilizado la espectroscopía IR, que al ser mucho más accesible que XANES se ha utilizado como herramienta rutinaria para comprobar el entorno de enlace de las láminas delgadas.

La técnica IR muestra las bandas de absorción características de los entornos de enlace presentes en la capas. Debido a su estructura, el h-BN posee un alto grado de anisotropía, y por tanto distintos modos de vibración que pueden ser excitados separadamente dependiendo de la orientación de los planos basales respecto a la polarización de la luz. Por un lado están los modos de vibración de tensión (*stretching*) de los enlaces B-N dentro del plano, consistentes en dos vibraciones transversales (TO) a 1370 cm^{-1} y 770 cm^{-1} y dos vibraciones longitudinales (LO) a 1610 cm^{-1} y 780 cm^{-1} , que son excitadas cuando la luz está polarizada con el campo eléctrico perpendicular al eje c de las capas. Por otro lado están los modos de vibración de flexión (*bending*) de los enlaces B-N-B entre planos, que son

excitados cuando la luz está polarizada con el campo eléctrico paralelo al eje c y que también presentan dos frecuencias de vibración transversales a 1510 cm^{-1} y 780 cm^{-1} y dos longitudinales a 1595 cm^{-1} y 830 cm^{-1} [21]. En nuestro caso, todas las medidas de IR están realizadas en transmisión a incidencia normal de luz no polarizada, de manera que los espectros obtenidos presentan una mezcla de modos de vibración.

En la Figura 3.9 están representados los espectro IR, en absorbancia, de dos muestras de h-BN crecidas a $50\text{ eV}/1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $700\text{ eV}/500\text{ }^{\circ}\text{C}$. La figura muestra las bandas características de los modos normales de vibración de la fase hexagonal. La banda más intensa centrada en $\sim 1380\text{ cm}^{-1}$ corresponde a la vibración de los enlaces B-N dentro del plano (modo E_{1u}), mientras que la banda centrada en $\sim 770\text{ cm}^{-1}$ está dominada por el modo de vibración B-N-B entreplanos (modo A_{2u}). Existen claras diferencias entre los espectros de ambas muestras. Por un lado la anchura de la banda principal pasa de $\sim 141\text{ cm}^{-1}$ hasta $\sim 70\text{ cm}^{-1}$ para la muestra de mayor temperatura, lo cual está relacionado con un mejor ordenamiento cristalino como se explicará más adelante. Por otro lado, la banda asociada a vibraciones fuera del plano apenas es visible en la muestra de menor energía, debido a la orientación de los planos basales dentro de la capa como también veremos a continuación. La espectroscopía IR también permite identificar la presencia de O e H por formación de óxidos y enlaces hidrogenados de boro y nitrógeno. Esto da una idea del grado de contaminación y la manera en la que se incorporan en la estructura estas especies. En este caso no se observan bandas adicionales excepto la correspondiente a CO_2 , centrada en 2350 cm^{-1} , que proviene de la señal del aire.

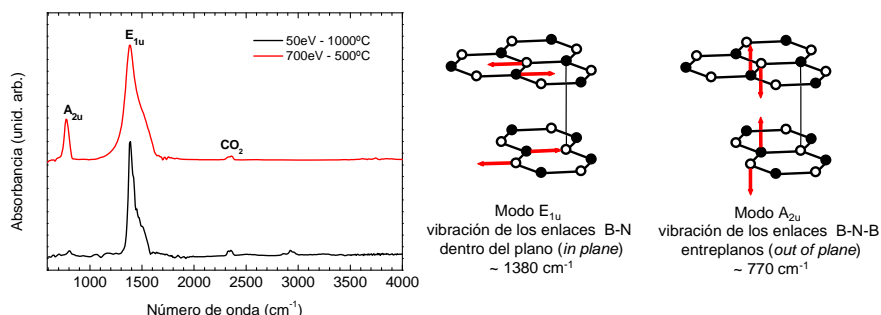


Figura 3.9. a) Espectros IR en absorbancia de dos muestras crecidas a 50 eV/1000 °C y 700 eV/500 °C. b) Esquema de los modos de vibración característicos del h-BN.

b) Láminas de h-BN a partir de la evaporación de carburo de boro (B₄C)

La utilización de terrones de boro para la formación de las láminas delgadas ha sido la más habitual por ser la forma más pura de obtener h-BN. Sin embargo, como ya se comentó en el capítulo 2, la evaporación de dicho material presentaba algunos problemas durante el proceso de fundido. Por este motivo se probó a utilizar carburo de boro, que sublima en vacío, lo que evita la formación de cráteres y se consigue un ritmo de evaporación más homogéneo en el tiempo. Es sabido que la evaporación de B₄C simultánea al bombardeo de N₂⁺ de alta energía da lugar a la formación de BN dopado con C, o de ternarios BC_xN con bajo contenido de carbono [22]. Sin embargo, es necesario comprobar este comportamiento en condiciones de baja energía ya que la reactividad preferente de nitrógeno hacia el boro puede dar lugar a la desorción de los átomos de C y con ello a la formación de BN a partir de B₄C.

En la Figura 3.10 están representados los espectros XANES de una muestra crecida por IBAD a 1000 °C e iones de 50 eV utilizando terrones de B₄C. Junto con este espectro, se muestra el correspondiente a un h-BN crecido con terrones de B en las mismas condiciones de depósito e ilustrado

anteriormente en la Figura 3.8. También se han añadido en el gráfico las referencias de *h*-BN y B_4C para su comparación. Tanto en $B(1s)$ como en $N(1s)$ los espectros de la muestra crecida con B_4C son los correspondientes a un *h*-BN si bien presentan ciertas referencias comparados con los obtenidos a partir de boro. En el caso de la región $B(1s)$ aparecen una serie de estados por debajo de la energía del excitón π^* asociados a la incorporación de carbono en la red hexagonal del nitruro de boro ($h-BC_xN$). Además, se observa un pico a 191.1 eV coincidente con el de la referencia de B_4C lo que indica la presencia de una pequeña fracción de carburo de boro segregado dentro de la capa.

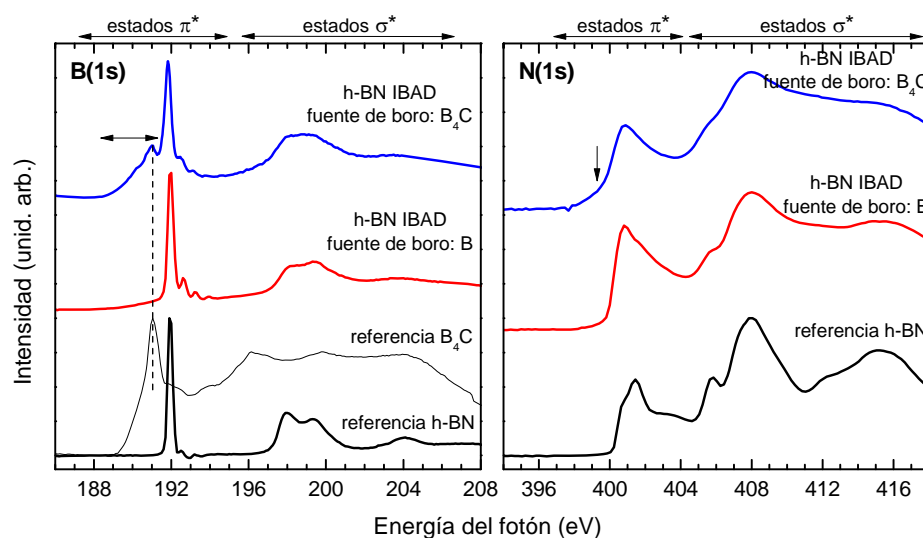


Figura 3.10. Espectros XANES $B(1s)$ y $N(1s)$ de una muestra crecida a partir de B_4C . Para su comparativa se han incluido los espectros correspondientes a una muestra crecida con B , y las referencias de *h*-BN y B_4C .

Los estados σ^* también presentan diferencias, en concreto, S_1 y S_2 no llegan a definirse en el boro mientras que en la señal $N(1s)$ aparece un hombro centrado a 399.3 eV además de un estado S_3 (405.6 eV) menos definido. Todo ello indica que el uso de carburo de boro como fuente de boro no es

apropiada para la formación de h-BN de alta calidad, ya que incluso en las condiciones de alta temperatura y baja energía iónica, se produce la incorporación de carbono en las capas.

3.3. Estudio de HOPBN (*Highly Oriented Pyrolytic Boron Nitride*)

El estudio XANES de h-BN permite caracterizar en detalle muestras con distinto grado de orden y cristalinidad, desde h-BN amorfo, parcialmente ordenado, nanocristalino y cristalino. Sin embargo, no son muchos los estudios XANES existentes en la literatura de h-BN cristalino. El primer problema radica en que no existen monocristales de tamaño macroscópico de este compuesto. Las muestras de mayor calidad cristalina son las denominadas HOPBN, en las que todos los cristalitos están igualmente orientados en el eje c, es decir, todos los planos basales son paralelos a la superficie de la muestra, pero hay rotación con respecto al eje c de los distintos cristalitos. Incluso para las muestras HOPBN no existe ningún estudio XANES detallado, por lo que hemos realizado una serie de medidas de referencia que se presentan a continuación y que muestran resultados de alto interés científico. Dado que el objetivo de este capítulo es sintetizar nitruro de boro hexagonal de alta calidad mediante técnicas de crecimiento en vacío, es conveniente conocer las características espectroscópicas del h-BN en detalle.

Las muestras de HOPBN se obtuvieron de la empresa Union Carbide. Tienen un aspecto semitransparente, similar a los cristales de mica, y se han exfoliado repetidamente mediante cinta adhesiva para conseguir láminas muy delgadas que minimicen los problemas de carga eléctrica durante las medidas. La muestra HOPBN obtenida por exfoliación se pegó sobre cinta

adhesiva conductora y resultó demasiado aislante para poder realizar medidas de fotoemisión, aunque sí fueron posibles las medidas XANES.

a) Espectros XANES de HOPBN

En primer lugar se presentan en la Figura 3.11 los espectros de B(1s) y N(1s) medidos con luz incidiendo a 30° desde la normal, por ser los más parecidos a los obtenidos en muestras policristalinas como los mostrados anteriormente en la Figura 3.8. La señal XANES se midió en el modo de detección total de emisión electrónica (TEI, *Total Electron Yield*) y se muestra en esta figura en valor absoluto. Para comparar los espectros de distintas muestras o medidas realizadas en distintas condiciones, como el ángulo de incidencia de la luz, es necesario normalizar la señal. En la figura se indican los puntos de normalización considerados, correspondientes al estado σ^* más intenso y menos sensible a efectos angulares.

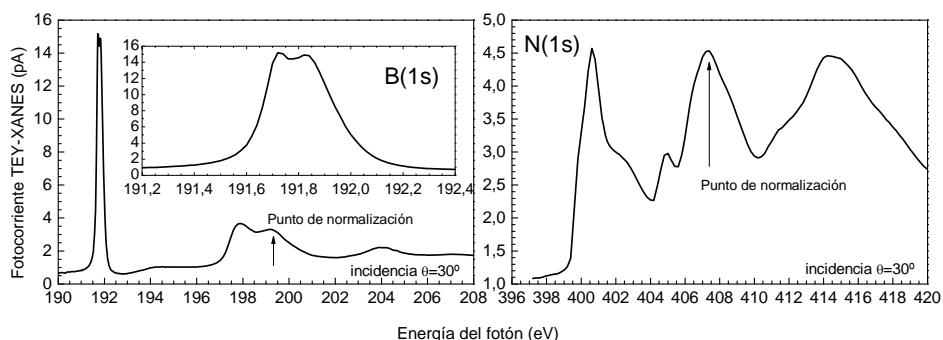


Figura 3.11. XANES de HOPBN para luz sincrotrón incidiendo a 30° de la normal.

El centroide del pico excitónico π^* de B(1s) aparece a 198.0 eV, con los estados σ^* S_1 a 197.9 eV y S_2 a 199.3 eV. En el inserto del pico π^* se observa su estructura fina, compuesta de dos picos resueltos a 191.73 eV y 191.85 eV y un hombro no resuelto a 191.97 eV. La anchura del pico a mitad de máximo es de 0.28 eV. Para energías mayores de 193 eV, aparece

la densidad de estados π^* , mucho menos intensa que el pico excitónico pero mejor definida en la muestra HOPBN que en la policristalina mostrada en la Figura 3.8, y a partir de 197 eV aparecen los estados σ^* . El espectro de N(1s) es prácticamente idéntico al que se observa en la muestra policristalina.

La presencia tan clara del borde π^* no excitónico, correspondiente al mínimo de la banda de conducción (CBM, Conduction Band Minimum) del h-BN, permite determinar con precisión la energía de los excitones. En la Figura 3.12 se muestra el mismo espectro anterior ampliado, con la escala vertical logarítmica para mostrar mejor todas las características espectrales juntas. Según esto, la energía de los tres excitones observados es de 1.27, 1.17 y 0.95 eV.

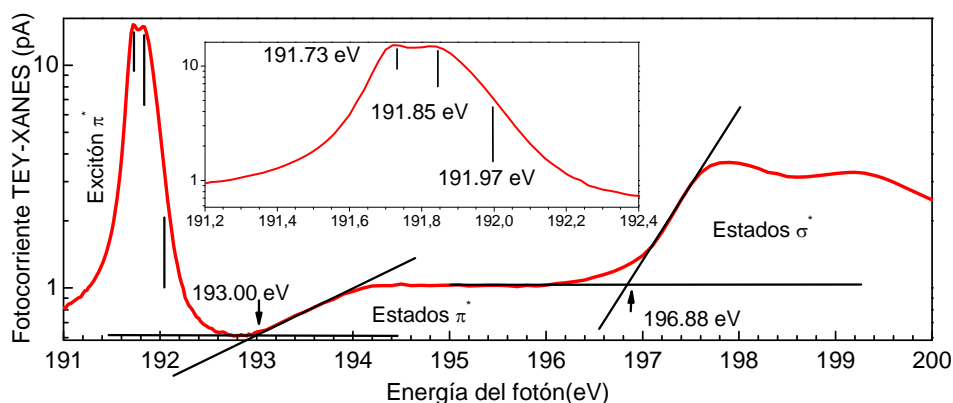


Figura 3.12. Detalle de la región de estados π^* y σ^* en B(1s).

b) Estudio angular

A continuación se muestran los resultados de un estudio XANES a distintos ángulos de incidencia de la luz. Los espectros se han normalizado como se indicó anteriormente, ya que de otro modo las intensidades absolutas no son comparables puesto que el área de la muestra irradiada, y por tanto la

contribución a la señal, aumenta con el ángulo de incidencia. Los espectros a distintos ángulos de incidencia se muestran en la Figura 3.13.

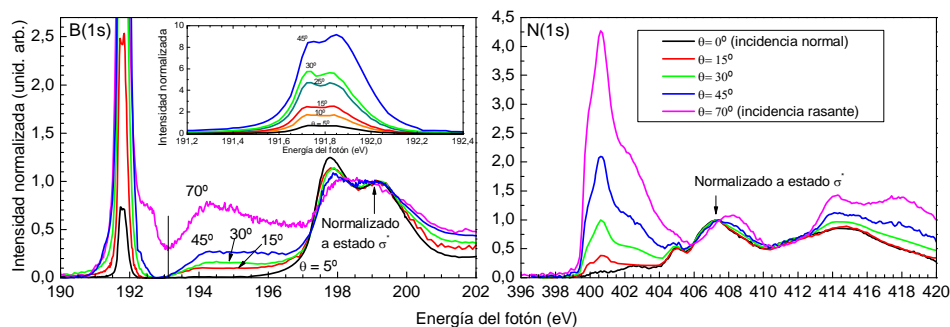


Figura 3.13. Estudio angular del HOPBN

Se observa claramente el cambio de intensidad con el ángulo de los distintos estados electrónicos, que están directamente relaciones con la geometría de los enlaces. Dado que la luz sincrotrón está linealmente polarizada en el plano de la órbita de los electrones dentro del anillo (plano horizontal), es posible conocer la orientación de los enlaces π en nuestras capas [23,24]. De acuerdo con las reglas de selección, la sección eficaz de absorción tiene una dependencia coseno cuadrado del ángulo formado entre el momento dipolar del enlace, \vec{r} , y el vector campo eléctrico de la luz incidente, \vec{E} , siendo Ψ_a y Ψ_b los estados inicial y final respectivamente [25],

$$\sigma_{ba} = \frac{4\pi^2\alpha\hbar^2}{m^2\omega_{ba}} |\langle \psi_b | \vec{E} \cdot \vec{r} | \psi_a \rangle|^2 \quad (3.3)$$

Según esto, el producto escalar es máximo cuando el campo eléctrico y el momento dipolar son paralelos y nulo cuando son perpendiculares. Esto da lugar a una fuerte dependencia angular de la intensidad de banda asociada a los estados π^* .

En la Figura 3.14 se ha representado los cambios de intensidad de varias características espectrales en función del ángulo de incidencia de la luz. En la Figura 3.14a se muestra la intensidad normalizada de los picos excitónicos π^* , tanto del B(1s) como del N(1s), frente a $\text{sen}^2\theta$ para verificar la dependencia que se deriva de la ecuación anterior, como en efecto se observa al aparecer una dependencia lineal. En la Figura 3.14b se representa el comportamiento de dos características espectrales observadas en el espectro B(1s): la banda que se extiende entre 193-197 eV, que anteriormente hemos asignado a los estados π^* no excitónicos, y el primer pico $\sigma^*(S_1)$ que aparece a 197.9 eV. La variación de la intensidad con el ángulo indica que efectivamente la banda 193-197 eV tiene carácter π , mientras que el pico S_1 tiene más carácter σ que el S_2 al que se han normalizado las intensidades.

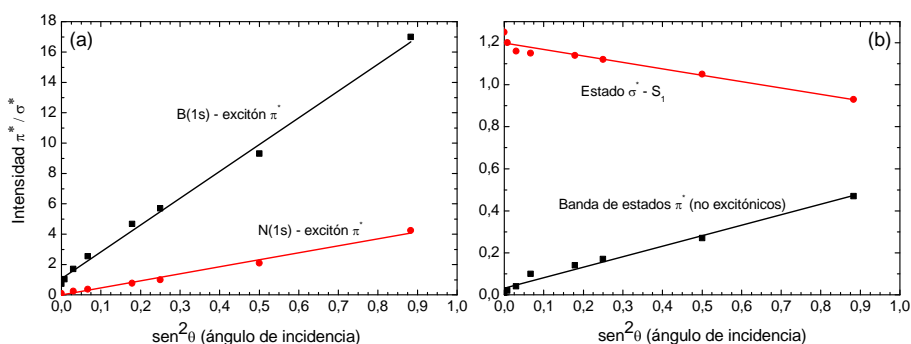


Figura 3.14. Variación de intensidad con el ángulo de incidencia de varias características espectrales.

c) Cambio de forma del pico excitónico B(1s)

Un resultado aún más interesante es que se ha observado un cambio de forma del pico excitónico π^* de B(1s) en función del ángulo de incidencia de la luz sincrotrón, como se muestra en la Figura 3.15. Se ha indicado con barras verticales las tres energías aparentes del excitón mostradas en la

Figura 3.15, que aparecen de forma repetida en todos los espectros. La forma del pico excitónico se mantiene con pequeños cambios desde incidencia normal hasta $\theta=50^\circ$, cuando empieza a crecer mucho la intensidad en el lado derecho del pico, reconociéndose hombros casi resueltos a 55° , 60° y 65° , que se indican con flechas en la figura. A partir de 70° de incidencia se recupera aproximadamente la forma inicial. Este efecto angular ha de estar relacionado con la transferencia de momento por parte del fotón incidente, como se discutirá más adelante.

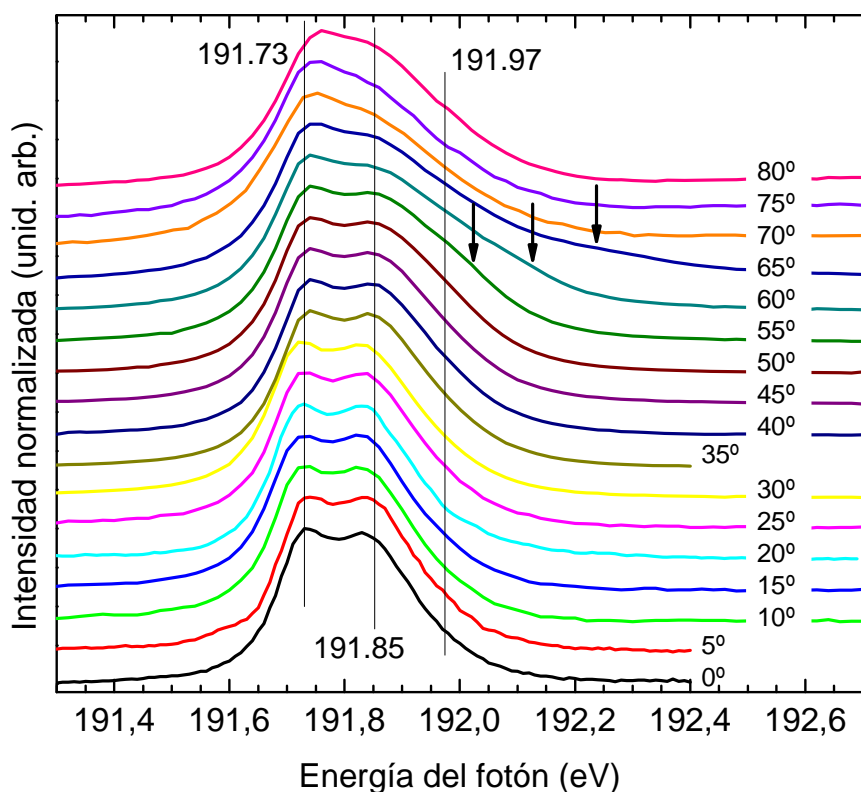


Figura 3.15. Estudio angular del pico excitónico B(1s)

Se ha intentado la descomposición de la curva del excitón pero es complicada debido a la falta de resolución en el lado derecho de la curva lo

cual permite varios posibles ajustes desde el punto de vista matemático, que conllevarían distintas interpretaciones. La Figura 3.16a muestra el ajuste del excitón B(1s) medido a incidencia normal considerando tres componentes de igual anchura y forma Voigt, es decir, como convolución de Lorentziana (L) con Gaussiana (G). Las curvas resultantes aparecen centradas a las energías aparentes indicadas anteriormente en la Figura 3.15, con anchuras $G=0.09$ eV y $L=0.08$ eV. La anchura a mitad de máximo de las componentes es 0.13 eV. El ajuste matemático puede mejorarse permitiendo distintos valores de las anchuras a cada pico, pero esta metodología acaba produciendo ajustes sin sentido físico. En la Figura 3.16b se muestra el ajuste del pico más ancho, correspondiente a 65° de incidencia de la luz, con los mismos criterios de ajuste. Sin embargo, en este caso ha sido necesario permitir una mayor anchura a los dos nuevos picos de mayor energía, con $\text{FWHM}=0.23$ eV, lo que cuestiona si en realidad están apareciendo más componentes no resueltas.

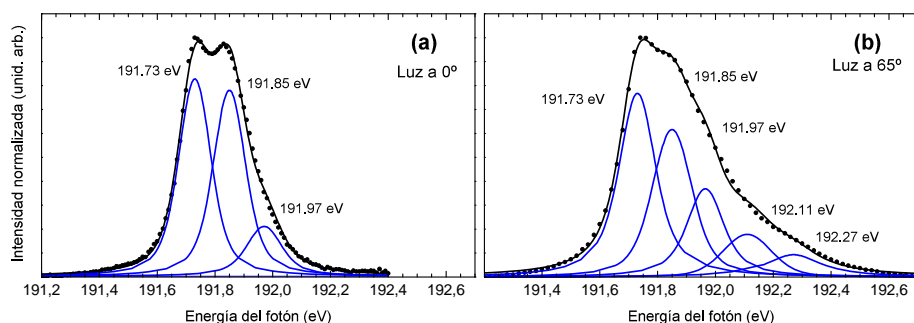


Figura 3.16. Descomposición de la curva del excitón para un ángulo de incidencia de la luz a 0° y 65° .

Es necesario tener más información sobre la física del proceso para poder fijar los parámetros del ajuste. En cualquier caso, el cambio de forma se puede caracterizar mediante la anchura a mitad de máximo (FWHM, Full

Width at Half Maximum) y la anchura a $1/4$ del máximo (FWQM, Full Width at Quarter of Maximum) en función del ángulo de incidencia de la luz, como se muestra en la Figura 3.17. La línea horizontal corresponde a las anchuras medidas en una muestra policristalina. Como se ve en la figura, el cambio de anchura tiene lugar entre 60° y 65° .

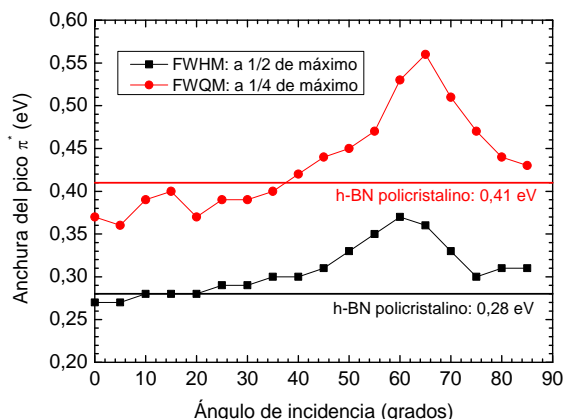


Figura 3.17. Cambio de forma del pico excitónico B(1s) caracterizado por sus anchuras.

Dado que los fotones no solo transportan energía, que es una magnitud escalar, si no también momento, que es una magnitud vectorial, la dispersión del excitón con el ángulo de incidencia de la luz ha de estar asociada al momento lateral impartido al electrón que se excita en el proceso de absorción. En el proceso de absorción, el estado inicial es el nivel interno $1s$, que no posee momento cristalino, por lo que una transición directa sólo podría ser a un estado desocupado con $k=0$, o lo que es lo mismo, en el punto K de la zona de Brillouin. La transferencia de momento lateral por el fotón permitiría, por lo tanto, transiciones indirectas. Otra posibilidad está relacionada con la movilidad del excitón cuando éste posee momento cristalino.

Teniendo en cuenta que el momento de un fotón es $p=E/c$, con E la energía del fotón y c la velocidad de la luz, y que el momento de un electrón en un sólido es $p=\hbar k$, con \hbar la constante de Planck y k el número de onda o componente del vector de onda electrónica, tenemos: $k=E/\hbar c$, que toma un valor de $5.058 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ para un fotón de 1 eV. En nuestro caso la transición ocurre a $h\nu \sim 192 \text{ eV}$, por lo que el momento expresado como número de onda es de 0.0971 \AA^{-1} . El máximo de la anchura del excitón tiene lugar entre 60° - 65° de ángulo de incidencia, que se corresponde a un momento lateral transferido entre 0.084 y 0.088 \AA^{-1} . Podemos comparar estos valores con los del tamaño de la primera zona de Brillouin del nitruro de boro hexagonal. El parámetro de red de h-BN en el plano basal es $a=2.50 \text{ \AA}$ y según el eje hexagonal $c=6.66 \text{ \AA}$. La red recíproca tiene parámetros $a^*=4\pi/a\sqrt{3}=2.90 \text{ \AA}^{-1}$ y $c^*=2\pi/c=0.94 \text{ \AA}^{-1}$. Según esto, las dimensiones de la zona de Brillouin, representada en la Figura 3.18, serán: $\Gamma A=0.47 \text{ \AA}^{-1}$, $\Gamma K=1.67 \text{ \AA}^{-1}$, $\Gamma M=1.45 \text{ \AA}^{-1}$ y $MK=0.84 \text{ \AA}^{-1}$. Dado que el momento transferido por el fotón es 1/10 de las dimensiones de la celda de Brillouin, parece que una explicación puramente electrónica del comportamiento del excitón no es posible, ya que en la estructura de bandas electrónica mostrada en la Figura. 3.19 [26], tampoco aparece ninguna característica especial a este valor del número de onda.

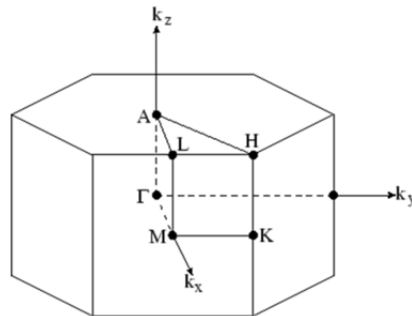


Figura 3.18. Primera zona de Brillouin de h-BN, indicando los puntos de alta simetría.

d) Anchura del excitón B(1s) en h-BN cristalino y desordenado

La forma de un pico espectral se suele describir como la convolución de una función lorentziana con otra gaussiana. La anchura de la función gaussiana corresponde a los efectos de la resolución instrumental, el ensanchamiento Doppler (en fluidos) o Debye (en sólidos) por movimiento de los átomos y el desorden en las distancias de enlace que puedan aparecer en el sólido. La función lorentziana, más estrecha cerca del máximo pero con colas que se extienden mucho más que las de una gaussiana, representa el tiempo de vida medio de la excitación. En transiciones no excitónicas se considera como la anchura intrínseca de un pico espectral. Sin embargo, en el caso de excitones, la anchura lorentziana puede variar dando información sobre el tiempo de vida medio del excitón.

En el caso de las muestras de h-BN hemos encontrado una variación grande de la anchura del pico excitónico con la cristalinidad de la muestra, correspondiente a cambios en la forma lorentziana y por lo tanto al tiempo de vida medio del excitón. Para estudiar este efecto en detalle, hemos partido de la muestra cristalina HOPBN y se han realizado tres tratamientos sucesivos de bombardeo con iones de Ar^+ en condiciones de ultra alto vacío, con medida del espectro XANES tras cada paso. El primer bombardeo (T1) se hizo con iones de 1 keV durante 5 minutos, el segundo (T2) a 2 keV durante 5 minutos y el tercero (T3) a 3 keV durante 10 minutos, con densidad de corriente de unos $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. La medida de la corriente en muestra se hizo bombardeando una zona metálica del portamuestras, ya que la medida de corriente drenada en la muestra aislante de HOPBN fue imposible durante el bombardeo por efectos de carga. Tras el tercer bombardeo la muestra se expuso a la atmósfera (T4) y se realizó

una nueva medida XANES. Los resultados experimentales se muestran en el panel izquierdo de Figura 3.21.

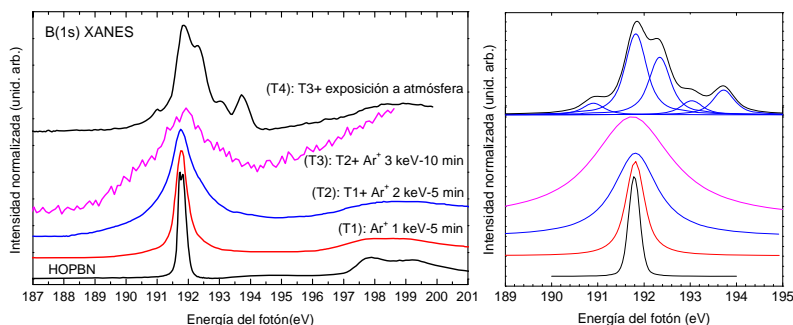


Figura 3.21. Espectros B(1s) de HOPBN bombardeados en vacío y tras exponer al aire. El panel de la derecha muestra los ajustes en la región del pico π^* .

Se observa como durante el bombardeo con Ar^+ en vacío el pico π^* se ensancha de forma significativa, con unas colas muy anchas que corresponden a una típica forma lorentziana. Este efecto se distingue especialmente bien en los pasos T1 y T2. En el paso T3 la señal es muy ruidosa, mostrando un pico π^* muy ancho y poco intenso. Nótese que en este caso la altura del pico π^* es similar a la del estado $\sigma^* S_1$, a diferencia del resto de las curvas. Esto se explica por una superficie llena de defectos que no permite la formación de un orbital molecular π extendido. Por último, al exponer la muestra a la atmósfera, aparecen los picos característicos de vacantes de N decoradas con oxígeno, pero con una anchura espectral similar a los de la curva T1. Esto indica que se incorpora oxígeno en las vacantes de la estructura de *h*-BN, que vuelve a recuperar la continuidad del plano basal con el oxígeno actuando como “cicatrizante” de los defectos creados durante el bombardeo.

Para analizar el cambio de anchura lorentziana durante los tratamientos anteriores se realizó un ajuste de los picos π^* de la figura anterior, manteniendo fija la anchura gaussiana. Para ello se ajustó en primer lugar el pico de la referencia HOPBN, tratándolo como si fuera un único pico sin estructura, lo que da una anchura gaussiana de 0.25 eV y una lorentziana de 0.07 eV. A continuación se ajustaron el resto de los picos π^* manteniendo fija la anchura gaussiana en 0.25 eV y dejando la anchura lorentziana como parámetro libre. Para las curvas T1-T3 se consideró un único pico Voigt, mientras que para el T4 se consideraron 5 componentes, como se muestra en el panel derecho de la Figura 3.21. Los valores de la anchura lorentziana resultante del ajuste se muestran en la Figura 3.22. Se observa claramente como al exponer la muestra defectiva al aire se recupera la anchura del tratamiento T1.

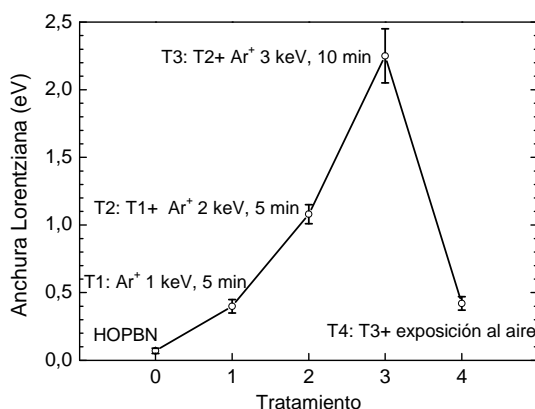


Figura 3.22. Evolución de la anchura lorentziana con los distintos tratamientos.

Este experimento indica que el ensanchamiento producido por el bombardeo iónico es de tipo lorentziano. Por lo tanto el efecto del bombardeo no es tanto inducir desorden en las distancias de enlace B-N como producir vacantes que rompen la continuidad de los planos basales, generando nanodominios que afectan al tiempo de vida del excitón.

Aunque los resultados mostrados en este apartado permiten una discusión más profunda relacionada con distintos aspectos de la química superficial y la física del estado sólido, van más allá del objetivo inicial planteado en esta tesis por lo que dejamos el estudio del HOPBN en este punto para centrarnos en el crecimiento y caracterización de láminas delgadas de BN por métodos IBAD.

3.4. Estudio del orden local

Hasta ahora hemos comprobado como mediante nuestro método de depósito IBAD podemos llegar a obtener capas de BN en su fase hexagonal. Además, estamos interesados en estudiar cuáles son las mejores condiciones de depósito para obtener láminas de alta calidad cristalina. Para ello hemos trabajado con dos variables: la temperatura del sustrato y la energía de bombardeo de los iones. El crecimiento de láminas delgadas a altas temperaturas favorece la eliminación de contaminantes a la vez que aporta movilidad a las especies presentes, disminuyendo así la concentración de defectos. Por otro lado, la energía de llegada de los iones tiene que ser lo suficientemente alta para activar la reactividad pero no tanto como para crear defectos en la red [28]. Teniendo esto en cuenta, las temperaturas estudiadas en este trabajo alcanzan los 1000 °C mientras que el rango de energías de bombardeo analizado es 50-700 eV.

La Figura 3.23 muestra los espectros XANES de las regiones boro y nitrógeno de capas de h-BN depositadas con iones de 50 eV para distintas temperaturas.

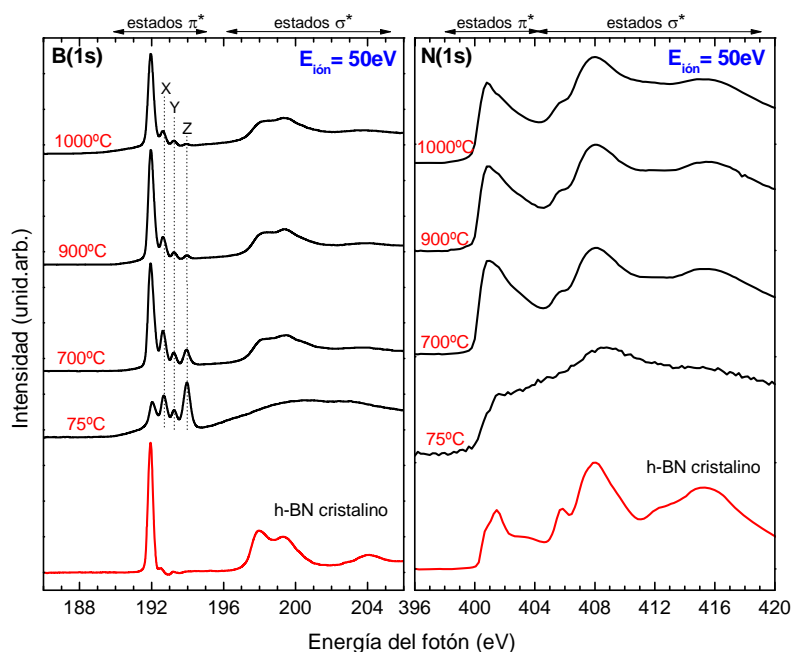


Figura 3.23. Espectros XANES B(1s) y N(1s) de muestras crecidas a la misma energía de bombardeo, 50 eV, pero con distinta temperatura del sustrato.

En los espectros XANES del nivel interno B(1s), además de la transición excitónica denotada como W, existen tres picos adicionales, X, Y y Z, que no se observan en la referencia cristalina y que están asociados a la presencia de vacantes decoradas con oxígeno [29]. A medida que se incrementa la temperatura, la intensidad de los picos π^* asociados a vacantes disminuye, a la vez que se definen los estados σ^* característicos del h-BN. En el caso del borde N(1s), a baja temperatura no llegan a resolverse los picos correspondientes a las transiciones π^* , apareciendo como una banda ancha unida a los estados σ^* . Conforme la temperatura aumenta, empiezan a definirse los diferentes estados. La forma de la densidad de estados π^* sugiere la contribución de varios entornos de enlace los cuales deben estar relacionados con el número de defectos en la red hexagonal, al igual que se observa de forma bien resuelta para el B(1s).

Por tanto, podemos decir que las capas sintetizadas por IBAD a bajas energías de bombardeo y bajas temperaturas de depósito presentan un orden hexagonal incompleto, asociado a la presencia de defectos. Sin embargo, esta situación cambia a medida que aumentamos la temperatura, adquiriendo la estructura hexagonal, disminuyendo la concentración de defectos y presentando espectros muy similares a los de la referencia cristalina.

En la Figura 3.24 están representados los espectros XANES correspondientes a muestras crecidas a baja temperatura y distintas energías de los iones.

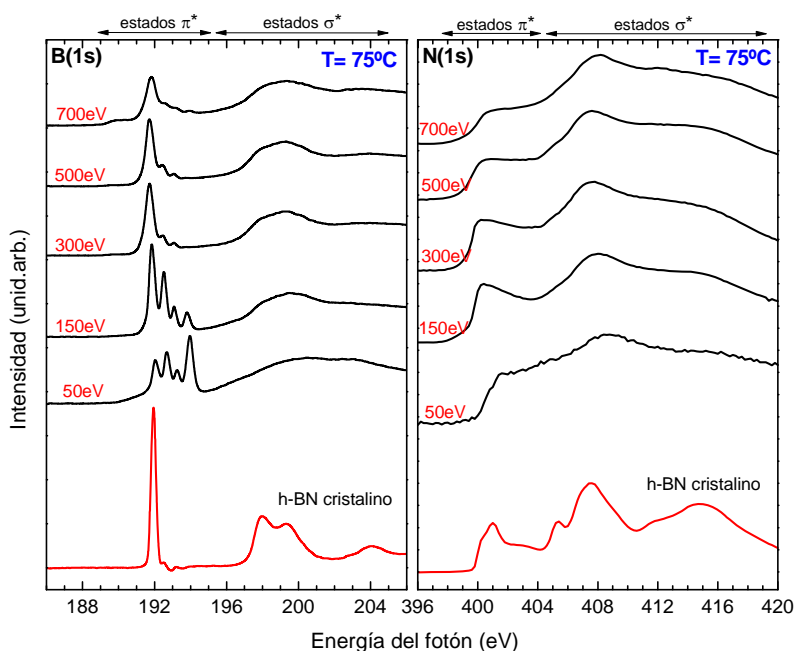


Figura 3.24. Espectros XANES B(1s) y N(1s) de muestras crecidas a la misma temperatura, 75 °C, pero con distinta energía de bombardeo.

En la región B(1s) se comprueba cómo a pesar de no tener ninguna fuente externa de calor, simplemente con el incremento en la energía de llegada de

los iones, se produce una disminución en la intensidad de los picos asociados a las vacantes de nitrógeno decoradas con oxígeno. Esto puede explicarse a partir del calentamiento a nivel local que tiene lugar durante el frenado de los iones. No obstante, este calentamiento no es suficiente para conseguir una correcta estructura ya que ni se resuelven los picos σ^* ni el pico π^* es tan estrecho como en los espectros XANES vistos en la Figura 3.23.

Es posible cuantificar la concentración de vacantes de nitrógeno decoradas con oxígeno a partir de las intensidades de los picos π^* de B(1s) según la ecuación

$$N = \frac{\frac{1}{3}X + \frac{2}{3}Y + Z}{W + X + Y + Z} \quad (3.4)$$

siendo W - Z las intensidades de los picos correspondientes [30].

Si extendemos este análisis a cada una de las muestras crecidas llegamos a la siguiente tendencia, Figura 3.25.

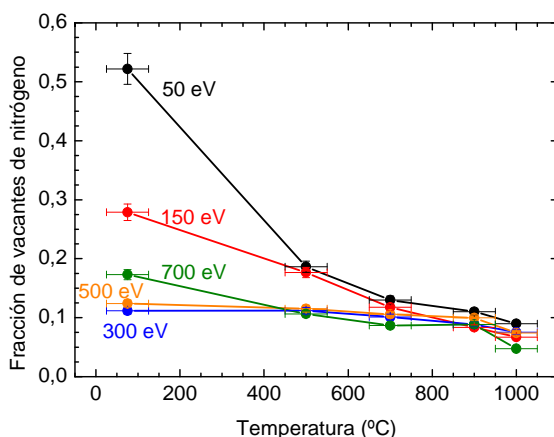


Figura 3.25. Concentración de vacantes de nitrógeno en tanto por uno para las distintas muestras.

Las vacantes de nitrógeno disminuyen tanto por calentamiento como por el bombardeo iónico, obteniéndose la menor concentración a 700 eV y 1000 °C. En el caso de baja temperatura, conforme va aumentando la energía de los iones el contenido de vacantes es menor hasta alcanzar un mínimo en torno a 300-500 eV. Energías de bombardeo más elevadas conducen de nuevo a un incremento en el número de vacantes como se observa para el caso de 700 eV. Además, es posible que aparezcan distorsiones en la red debido a la energía transferida por lo que se ha estudiado la anchura a mitad de máximo del excitón π^* en los espectros XANES B(1s) de las muestras 50 eV/1000 °C y 700 eV/1000 °C, Figura 3.26, ya que la anchura de este pico da información acerca de la cristalinidad de la muestra, como se discutió para la Figura 3.22.

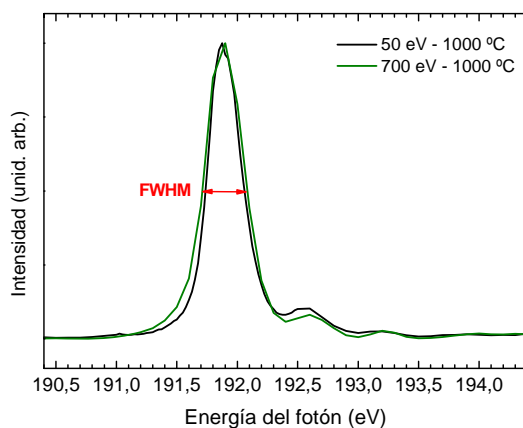


Figura 3.26. Ampliación del pico excitónico π^* para el caso de las muestras crecidas con menor y mayor energía de bombardeo, 50 eV y 700 eV respectivamente, y temperatura 1000 °C.

Efectivamente, la FWHM es ligeramente menor en la muestra crecida con menor energía lo que confirma una pérdida de orden del material al utiliza iones más energéticos. Realizando este estudio para el resto de las muestras

podemos ver la evolución de la FWHM en función de la energía y de la temperatura, Figura 3.27.

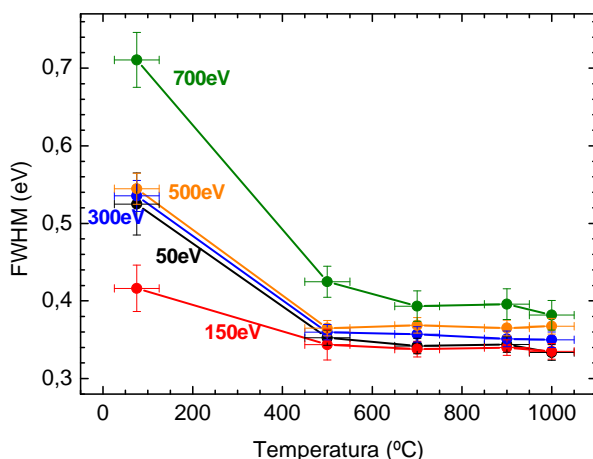


Figura 3.27. FWHM del pico $B(1s \rightarrow \pi^*)$ para todas las muestras depositadas.

El incremento de la temperatura no sólo produce una disminución en el contenido de vacantes sino que mejora la calidad cristalina de las muestras. Cuanto mayor es la energía de los iones utilizados menor es el contenido de vacantes, pero por contrapartida estamos aumentando la distorsión dentro de la red hexagonal del nitruro de boro.

El orden local también puede inferirse en la anchura de las bandas de IR. La Figura 3.28 muestra los espectros IR de las películas de h-BN depositadas con asistencia de iones de 300 eV y temperaturas: 75, 500, 700, 900 y 1000 °C.

Comparando los distintos espectros IR se aprecian importantes diferencias en la posición, forma y anchura de las bandas de h-BN. El aumento de la temperatura de crecimiento produce un estrechamiento de la banda B-N asociado a un mejor ordenamiento de los átomos en la red como ya vimos en la Figura 3.23 y como ha confirmado la espectroscopía XANES. A la

vez, existe un desplazamiento de la banda hacia números de onda menores especialmente de 75 °C a 500 °C debido a la relajación de las tensiones generadas en las capas. A muy altas temperaturas, 900 y 1000 °C, se observa un incremento en la curvatura del fondo de los espectros IR. Esta curvatura está asociada al dopado del sustrato que tiene lugar cuando se alcanzan dichas temperaturas. Para las medidas de IR, el sustrato de Si utilizado es altamente resistivo ya que así se evita la absorción de luz por parte de los dopantes presentes en el material. Sin embargo, las altas temperaturas que alcanza el sustrato en ciertos crecimientos favorecen la difusión de especies dopantes hacia su interior, las cuales son las responsables del aumento de su conductividad eléctrica y por tanto del fondo que aparece en las medidas IR.

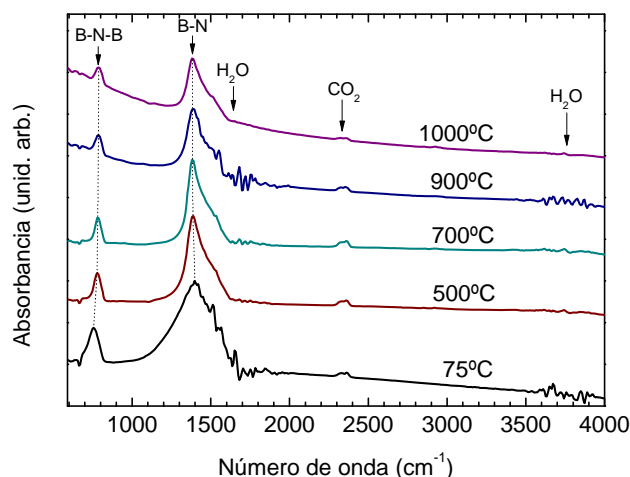


Figura 3.28. Espectros IR en modo absorbancia de muestras crecidas a 300 eV y distintas temperaturas.

La Figura 3.29 recoge la anchura a mitad de máximo de la banda B-N correspondiente a distintas temperaturas y energías de asistencia de iones. En todos los casos se observa cómo el aumento de temperatura disminuye la anchura de las bandas debido a una mejora en la cristalinidad de la muestra como ya comentamos anteriormente. Los valores más bajos, ~100

cm^{-1} , se consiguen para altas temperaturas y bajas energías y son muy próximos al valor correspondiente a una muestra en polvo de h-BN cristalino.

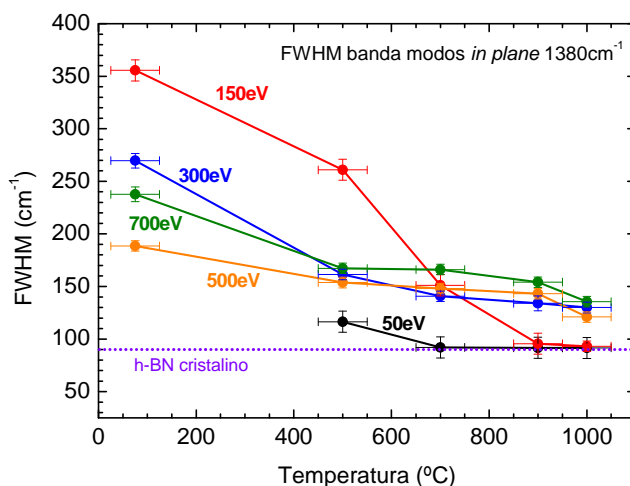


Figura 3.29. FWHM de la banda IR asociada a las vibraciones dentro del plano para las distintas muestras crecidas.

3.5. Textura y dominios

El h-BN presenta una estructura muy anisótropa por lo que un primer paso en el estudio de su ordenamiento es determinar cuál es la configuración de sus planos basales. Para ello se han realizado medidas XANES a distintos ángulos de incidencia con respecto a la normal al sustrato.

En la Figura 3.30 está representado este estudio para dos muestras depositadas bajo condiciones de crecimiento diferentes.

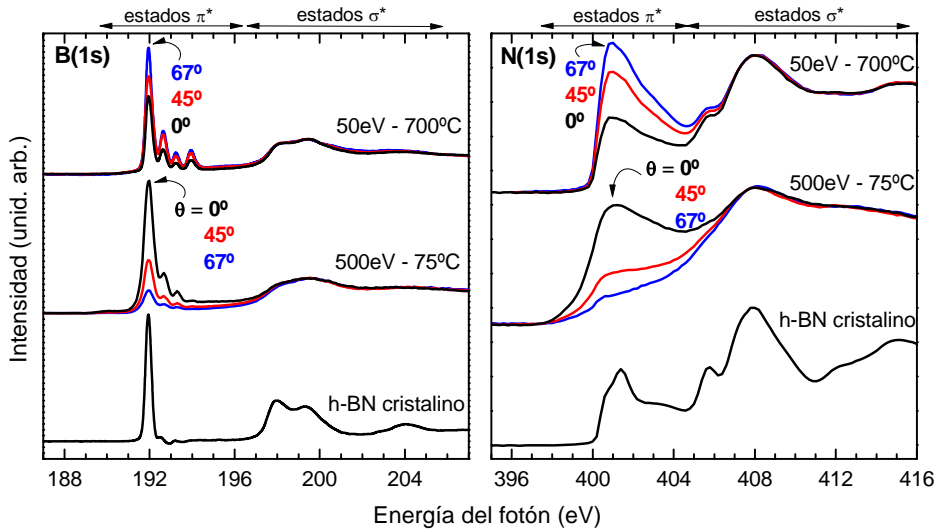


Figura 3.30. Estudio angular XANES de las regiones B(1s) y N(1s) para dos muestras crecidas a 50 eV/700 °C y 500 eV/75 °C respectivamente.

Para baja temperatura e iones de alta energía se observa cómo al incrementar el ángulo de incidencia hay una disminución en la absorción de los estados π^* , es decir, los planos basales se orientan de forma preferente perpendiculares al sustrato. En el caso de altas temperaturas y bajas energías, la situación es la inversa, con orientación preferente de los planos paralela al sustrato.

Para estudiar con más detalle la orientación preferente definimos un ‘factor de anisotropía’, A , que viene dado por la diferencia de intensidades relativas entre los estados π^* y σ^* para luz incidiendo perpendicular o rasante al sustrato.

$$A \equiv \text{Factor de anisotropía} = \frac{\left(\frac{\pi^*}{\sigma^*}\right)_{0^\circ} - \left(\frac{\pi^*}{\sigma^*}\right)_{90^\circ}}{\left|\max\left(\frac{\pi^*}{\sigma^*}\right)\right|} \quad (3.5)$$

Cuando $\mathcal{A} > 0$ los planos se encuentran predominantemente orientados perpendiculares al sustrato mientras que para $\mathcal{A} < 0$ la orientación es preferentemente paralela. El valor absoluto de \mathcal{A} es una medida del grado de ordenamiento, siendo 1 cuando el ordenamiento es perfecto y 0 para el caso aleatorio.

El valor de la relación π^*/σ^* se ha medido en B(1s) y N(1s) obteniéndose valores similares del parámetro \mathcal{A} para ambos bordes. La relación de intensidad π^*/σ^* del B y N se ha determinado como se explicó en el apartado 3.3 para el HOPBN (Figura 3.11), es decir, como la altura del pico π^* normalizada a un máximo de intensidad en la zona σ^* .

La Figura 3.31 muestra las intensidades relativas normalizadas (π^*/σ^*) en función del ángulo de la luz incidente para las muestras anteriores. En el caso de la muestra 500 eV y 75 °C, la tendencia es desde (π^*/σ^*) ~ 1 para luz perpendicular al sustrato hasta (π^*/σ^*) ~ 0 para el caso de incidencia rasante, lo cual quiere decir que tenemos una fuerte orientación perpendicular de los planos respecto al sustrato. En el caso de 50 eV y 700 °C, partimos de (π^*/σ^*) ~ 0.6 para $\theta=0^\circ$ y (π^*/σ^*) ~ 1 para $\theta=90^\circ$. Es decir, en este caso la capa muestra cierta componente isotrópica con una orientación preferente paralela al sustrato.

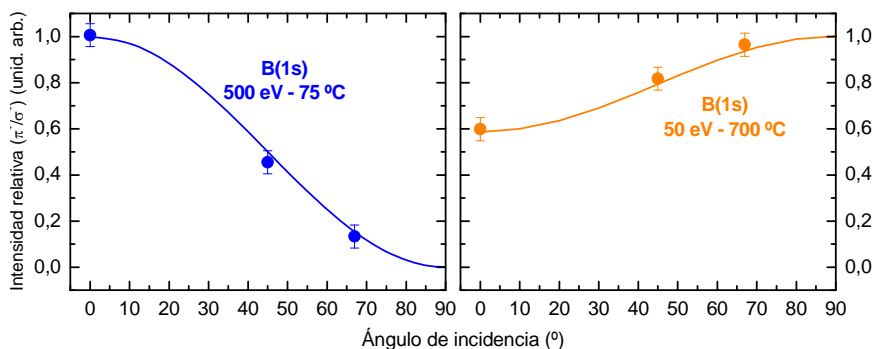


Figura 3.31. Intensidad relativa de los estados π^* y σ^* correspondientes a la región XANES B(1s) en función del ángulo de incidencia de la luz respecto a la normal al sustrato.

Definido el factor de anisotropía tal y como aparece en la Ecuación 3.4, hemos calculado su valor para todas las muestras crecidas dando lugar al siguiente mapa de texturas.

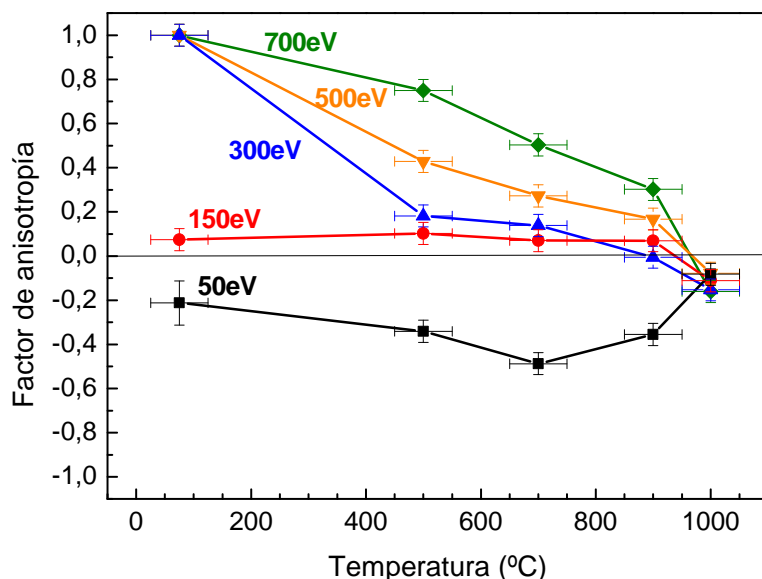


Figura 3.32. Mapa del factor de anisotropía en función de la temperatura para las distintas muestras crecidas.

Se observa como en el rango de altas energías 300-700 eV y bajas temperaturas, las muestras correspondientes presentan una anisotropía casi perfecta próxima a 1, es decir, con los planos basales orientados perpendicularmente al sustrato. La anisotropía comienza a perderse a medida que aumentamos la temperatura hasta alcanzar un valor próximo a $A \sim 0$ para 1000 °C.

Para bajas energías (50 eV) la anisotropía es siempre negativa y aunque para ninguna temperatura llega a obtenerse una anisotropía total, la mejor orientación de los planos basales paralelos al sustrato se consigue a ~ 700 °C. De nuevo en este caso al aumentar más la temperatura se favorece la componente isotrópica.

Aunque la información es más directa por XANES, se pueden obtener resultados similares por IR. Varios trabajos han mostrado cómo la relación de intensidades entre las bandas asociadas a vibraciones en el plano (i: *in plane*) y fuera del plano (o: *out of plane*) varía en función de qué orientación presenten los planos basales [31,32].

En la Figura 3.33 están representados los espectros IR de la serie de muestras crecidas con 500 eV de energía de los iones. Se comprueba una evolución en el cociente I_o/I_i conforme la temperatura aumenta. Inicialmente se observa una banda *out of plane* intensa lo que indica una orientación de los planos basales perpendicular al sustrato, que concuerda con los resultados vistos por espectroscopía XANES. A medida que la temperatura aumenta, la intensidad I_o disminuye debido a la pérdida de dicha orientación perpendicular como vimos en la Figura 3.32.

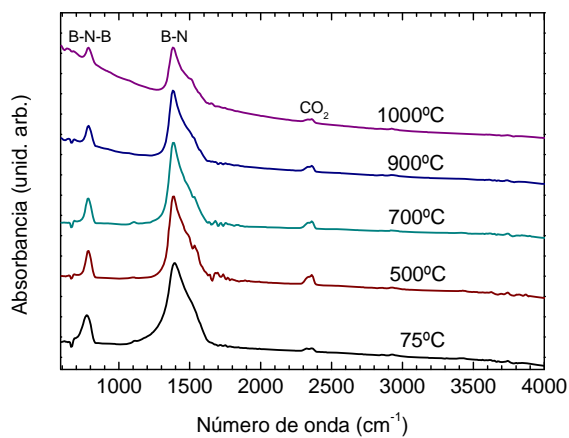


Figura 3.33. Espectros IR en modo absorbancia de muestras crecidas a 500 eV y distintas temperaturas.

Las intensidades I_i e I_o han sido calculadas a partir del área de las bandas correspondientes a los modos E_{1u} y A_{2u} respectivamente. Previo a este paso

se ha sustraído la señal del fondo de los espectros, más acusada en los casos de mayor temperatura.

De esta manera, si ampliamos el estudio a todas las muestras crecidas obtenemos la tendencia que se muestra en la Figura 3.34, la cual es cualitativamente similar a la obtenida a partir de los resultados XANES para la anisotropía. Sin embargo, los resultados IR no indican directamente si la anisotropía es positiva o negativa y por tanto la forma en la que se encuentran orientados los planos. Para separar dichas orientaciones se midió por IR un h-BN en polvo cristalino disuelto en una pastilla de KBr como referencia de una situación isótropa, dando un valor $I_o/I_i=0.23\pm0.02$ como se indica en la Figura 3.34. Este valor de referencia permite separar las anisotropías positivas, con relación I_o/I_i mayor al valor isótropo, de las anisotropías negativas, con una relación menor.

Aunque las tendencias de las Figuras 3.32 y 3.34 son similares, existen varias diferencias. Por XANES, para $E_{ion}>300$ eV y 75 °C, se observa una anisotropía casi perfecta de planos perpendiculares al sustrato. Mediante IR hay diferencias entre las anisotropías a 300, 500 y 700 eV a dicha temperatura. Siguiendo en IR, la curva de 150 eV muestra un ordenamiento hacia una anisotropía negativa conforme aumenta T que no se observa tan claramente por XANES. En la curva de 50 eV, el mayor valor de anisotropía negativa se alcanza para 1000 °C mientras que en XANES el mínimo se encontraba a 700 °C. Todas estas diferencias pueden estar asociadas a que la espectroscopía XANES es una técnica superficial mientras que el IR analiza todo el conjunto de la muestra por lo que si existen ciertas diferencias entre las capas más superficiales y las internas, obtendremos pequeñas variaciones en los resultados observados por ambas técnicas.

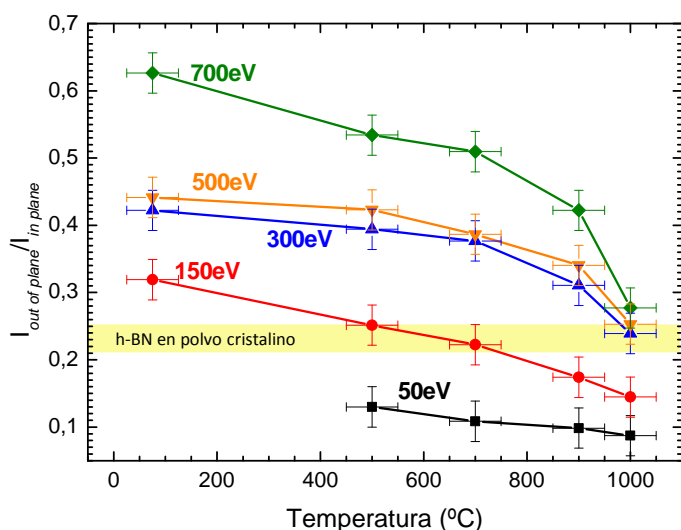


Figura 3.34. Dependencia de la relación I_0/I_1 con la temperatura.

3.6. Morfología

Además del análisis de la estructura, orden y textura de las capas depositadas, se ha estudiado su morfología a partir de la microscopía de fuerzas atómicas (AFM). Las imágenes AFM nos permiten completar y contrastar la información obtenida mediante las técnicas espectroscópicas vistas en apartados anteriores. Todas las muestras de BN consideradas en este apartado tienen un espesor parecido, de (100 ± 20) nm, y se han crecido sobre sustratos de Si(100) con una rugosidad rms de 0.1 nm.

Puesto que las condiciones de temperatura y energía de bombardeo para el crecimiento de h-BN han sido variadas, se ha estudiado en primer lugar aquellas muestras correspondientes a los casos más extremos, es decir, mayor y menor temperatura, y mayor y menor energía de los iones.

La Figura 3.35 muestra las imágenes de estas muestras, adquiridas por AFM en modo *tapping*, utilizando puntas de nitruro de silicio.

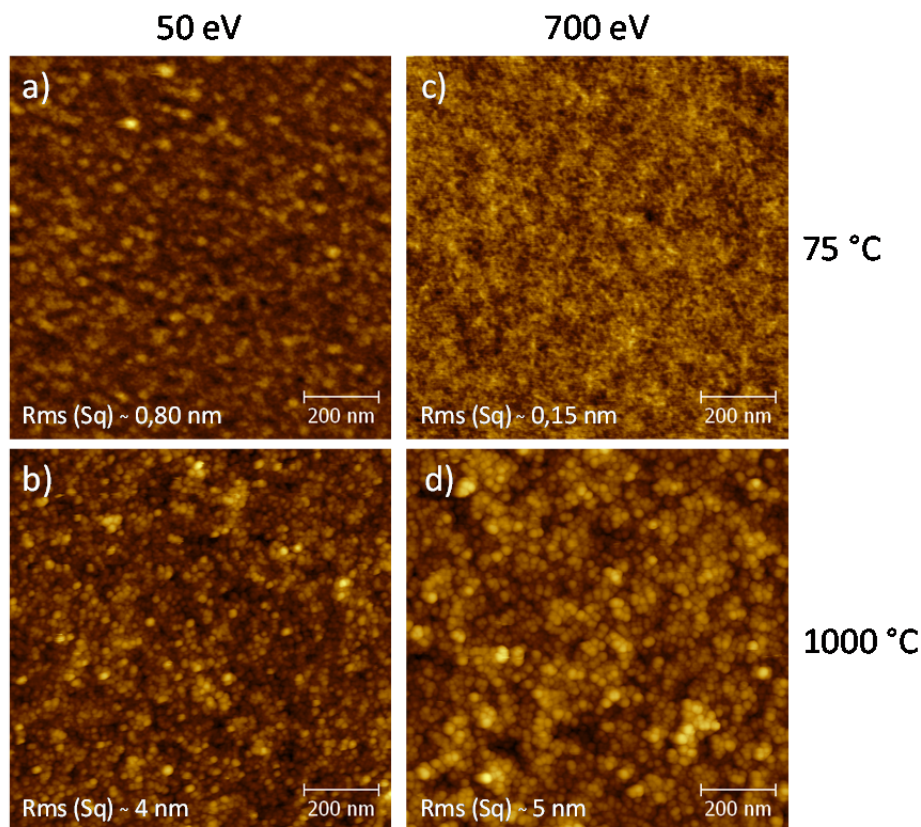


Figura 3.35. Imágenes de AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) de muestras crecidas con 50 eV a 75 °C (a) y 1000 °C (b); y con 700 eV a 75 °C (c) y 1000 °C (d).

Las imágenes a) y b) corresponden a muestras crecidas con 50 eV de energía de los iones y 75 °C y 1000 °C de temperatura del sustrato respectivamente. En el caso de baja temperatura (Figura 3.35a) la muestra es bastante uniforme, con una rugosidad cuadrática media (RMS, *Root Mean Square roughness*) de (0.80 ± 0.05) nm. Para alta temperatura (Figura 3.35c) la textura adquirida es granular, con granos redondeados de tamaño medio (13.4 ± 0.05) nm, aumentando la rugosidad hasta (3.97 ± 0.05) nm.

Cuando incrementamos la energía de bombardeo hasta los 700 eV, la muestra obtenida a baja temperatura (Figura 3.35c) muestra una morfología con menos textura todavía que en el caso a), y una rugosidad de (0.16 ± 0.05) nm. Por el contrario, si la temperatura a la cual se encuentra el sustrato es de 1000 °C (Figura 3.35d) la película crece de forma granulada, parecido a lo observado para el caso de baja energía de bombardeo, si bien en este caso el tamaño de las islas es ligeramente mayor (15.8 ± 0.05) nm. Las diferencias de altura entre unas regiones y otras, marcadas por las variaciones de intensidad en el color de la imagen, dan lugar a que la rugosidad se incremente hasta los 5 nm. Para mostrar con más claridad el tipo de rugosidad presente en las muestras se representa en la Figura 3.36 un perfil topográfico según la línea marcada en la imagen AFM adjunta. Se observan dos componentes en la rugosidad, una de frecuencia menor y una amplitud cercana a 15 nm, y otra de frecuencia mayor y amplitud de unos 5 nm, según se muestra con flechas en la Figura.

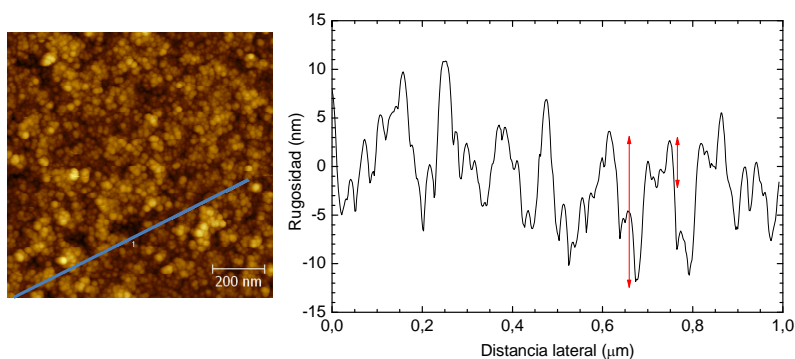


Figura 3.36. Perfil lateral realizado sobre la muestra de h-BN crecida con iones de 700 eV y 1000 °C.

Para observar la evolución de la rugosidad se ha medido dicho parámetro en muestras crecidas a temperaturas intermedias bajo las mismas condiciones de bombardeo, Figura 3.37.

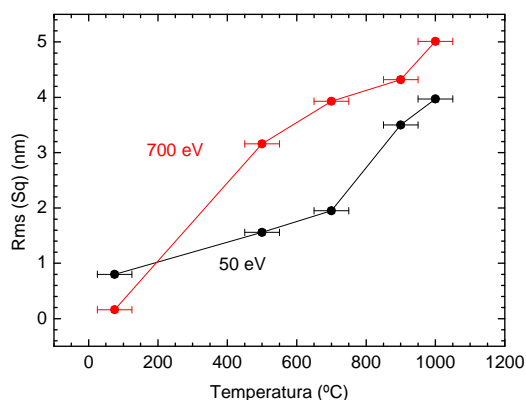


Figura 3.37. Evolución de la rugosidad con la temperatura.

En este punto surge la cuestión de si el aumento de rugosidad es debido a la morfología de la capa, o si es el efecto combinado de una recrystalización rugosa del sustrato de Si, al que se añade la rugosidad de la capa. Para verificar este punto, se han medido por AFM algunas muestras de h-BN crecidas en las mismas condiciones a las mostradas anteriormente, pero depositadas simultáneamente sobre sustratos de zafiro de rugosidad inicial 0.1 nm. Dado que el zafiro es más estable térmicamente que el Si, no es de esperar en este caso una recrystalización rugosa del sustrato. Los valores de rugosidad encontrados para las capas h-BN sobre zafiro son similares a los encontrados sobre Si, lo que confirma que la rugosidad medida es propia de la capa de h-BN. En concreto, la muestra crecida a 1000 °C/50 eV sobre zafiro da una rugosidad de 3.62 nm, comparados con los 3.97 medidos para la muestra crecida en idénticas condiciones sobre Si(100).

Para ambas energías de bombardeo, la rugosidad aumenta conforme la temperatura es mayor. Este comportamiento también ha sido observado en el crecimiento de películas de TiN [33], donde la temperatura favorece la movilidad superficial de los adátomos y aumenta la difusión interna, dando lugar a un incremento en el tamaño de grano y una mayor rugosidad.

3.6. Propiedades ópticas

Además de la caracterización estructural y morfológica de las muestras crecidas que se ha realizado hasta el momento, para evaluar macroscópicamente la calidad de mismas, se ha estudiado la transmitancia de las capas y se ha calculado su *gap* electrónico, E_g .

El *gap* electrónico de una material corresponde a la diferencia de energía entre el último nivel ocupado de la banda de valencia y el primer nivel desocupado de la banda de conducción. Este intervalo de energía prohibida corresponde a la energía que debe adquirir un electrón de la banda de valencia para pasar a la banda de conducción. Cuando la radiación incidente es lo suficientemente energética se produce la absorción de luz y la pérdida de transparencia del material. La longitud de onda a la que se produce esta absorción es lo que se conoce como el borde de absorción.

El intervalo de energía prohibida E_g se puede determinar a partir de medidas de transmitancia por espectrofotometría UV-vis-NIR calculando el coeficiente de absorción α , que viene dado por:

$$\alpha = \left(\frac{1}{d}\right) \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.6)$$

donde d es el espesor de la muestra medido por perfilometría y T la transmitancia.

Una vez conocido el coeficiente de absorción podemos obtener el *gap* de las capas a partir de la ecuación de Tauc [34],

$$(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g) \quad (3.7)$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón y A una constante. El valor de m puede ser 2 o $1/2$ para transiciones directas o indirectas, respectivamente [35]. En particular, en el h-BN las transiciones son de tipo directo, es decir, el

electrón y el hueco que se recombinan tienen el mismo momento, por lo que utilizamos el valor $m=2$. Representando $(\alpha h\nu)^2$ frente a $h\nu$ y extrapolando la región lineal de la asíntota de las curvas obtenidas hasta el corte con el eje de ordenadas, obtenemos la energía de banda prohibida, tal y como se muestra en la Figura 3.38b.

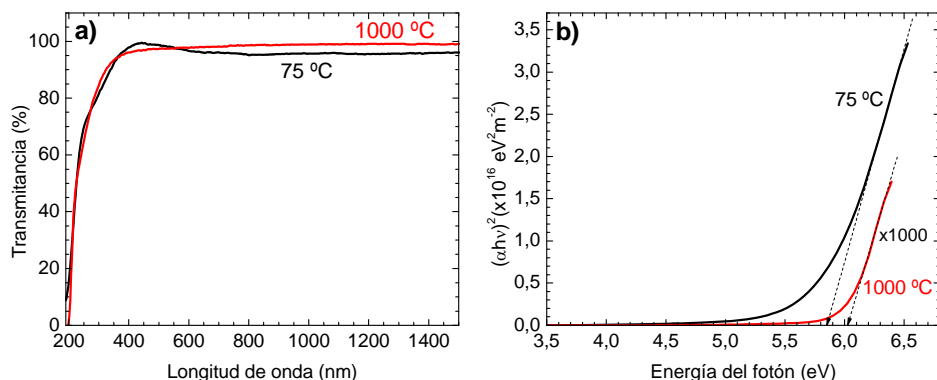


Figura 3.38. a) Espectros de transmitancia y b) obtención de la banda de energía prohibida de dos muestras de h-BN depositadas sobre cuarzo a 75 y 1000 °C y con energía de los iones de 50 eV.

La Figura 3.38a representa la transmitancia de dos muestras de h-BN crecidas con $E_{\text{ion}}=50$ eV a 75 y 1000 °C. El espesor de la capa en ambos casos es el mismo, (80 ± 5) nm, y el sustrato utilizado es cuarzo. La transmitancia es alta en el rango visible así como en la región IR mostrada, superando el 95% en ambas capas, a pesar de que la muestra crecida a baja temperatura presenta un alto contenido de vacantes de nitrógeno como vimos en la Figura 3.23.

Los valores de transmitancia decaen rápidamente en la región UV debido al proceso de absorción anteriormente descrito. La longitud de onda a partir de la cual se produce dicha absorción es de 430 nm para el caso de la muestra crecida a baja temperatura y de 370 nm para el caso de la muestra depositada a 1000 °C.

De la Figura 3.38b se obtiene la energía de banda prohibida de las capas, dando un valor de 5.8 y 6 eV para las muestras de 75 y 1000 °C respectivamente. Estos valores están de acuerdo con los datos reportados de la literatura [10], no habiendo encontrado referencias de gaps electrónicos de capas delgadas de h-BN que lleguen a alcanzar los 6 eV, como sí ocurre en nuestra muestra de mayor temperatura.

Otro punto a destacar es que la muestra crecida sin aporte adicional de calor, además de tener una elevada transmitancia, presenta un gap de valor razonable para una capa de h-BN, por lo que los defectos tipo vacante en la estructura de las muestras no parecen afectar significativamente a las propiedades ópticas estudiadas en este trabajo.

3.8. Cristalinidad

Normalmente para identificar posibles ordenamientos cristalinos se emplean técnicas de difracción con electrones (ED), rayos X (XRD) u otro tipo de sonda, que revelan la existencia de periodicidad estructural de largo alcance.

Nosotros hemos utilizado la difracción de rayos X para la identificación de las orientaciones preferentes en nuestras capas de h-BN. Sin embargo, esta técnica presenta problemas cuando el análisis se realiza sobre láminas delgadas ya que la cantidad de material es muy escasa. Por este motivo se ha utilizado la configuración de incidencia rasante (GIXRD) de tal forma que los rayos X realicen un mayor recorrido a lo largo de la capa. A pesar de ello la técnica ofrece poca sensibilidad para el sistema BN ya que el boro y el nitrógeno tienen bajo número atómico y por tanto un factor de scattering pequeño. Hemos realizado algunos difractogramas sobre las capas de h-BN depositadas por IBAD, Figura 3.39, aunque el tiempo de adquisición ha

sido tan largo para poder obtener algún resultado, que se decidió no extender el estudio al resto de las muestras.

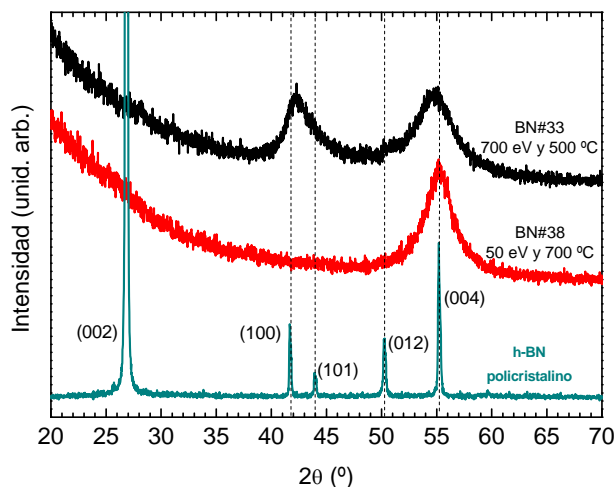


Figura 3.39. Difractogramas de BN#33 (700 eV/500 °C) y BN#38 (50 eV/700 °C). Se incluye un difractograma de h-BN policristalino de referencia.

Aunque la señal obtenida no es muy intensa, pueden identificarse en nuestras muestras dos picos dominantes en las posiciones $2\theta=42.3^\circ$ y $2\theta=55.2^\circ$ correspondientes a los planos cristalográficos (100) y (004), respectivamente. Además, se distingue cierta señal correspondiente a las reflexiones (101), que aparece aproximadamente a 44.0° solapada con la reflexión (100), y la (012) a 50.3° . La muestra #33 con anisotropía positiva (planos perpendiculares al sustrato) muestra las dos reflexiones (100) y (004) igual de intensas, mientras que la muestra #38 con anisotropía negativa solo muestra el pico Bragg (004).

Se observan unos picos de difracción muy anchos, con una FWHM de 2.7° para el pico (004) de la muestra #38 y de 4.1° para el mismo pico de la muestra #33. La anchura de los picos Bragg se puede relacionar con el tamaño de dominio cristalino a través de la relación de Scherrer,

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3.8)$$

siendo K un factor de forma próximo a uno, λ la longitud de onda los rayos X, en este caso 0.154 nm, β la FWHM expresada en radianes y θ el ángulo de Bragg.

Aplicando la fórmula de Scherrer a las reflexiones (004) de nuestras muestras resultan unos tamaños de dominio cristalino de 5.7 nm para la muestra #38 y de 3.7 nm para la #33. Estos resultados están de acuerdo con las anchuras del pico π^* mostradas en la Figura 3.27 para las mismas muestras, que eran de 0.34 eV y 0.42 eV, respectivamente, y permiten establecer una métrica para estimar los tamaños de dominio, bien por difracción de rayos X o bien por XANES.

3.9. Conclusiones

- Se ha demostrado la posibilidad de crecer capas muy finas de nitruro de boro hexagonal de alta calidad mediante la interacción entre átomos de boro evaporados e iones de nitrógeno. Se ha comprobado que la evaporación de boro en atmósfera de nitrógeno no ionizado no da lugar a la formación de h-BN. Ajustando los flujos de B y N se consiguen muestras estequiométricas, con unos espectros XPS que muestran la menor anchura espectral encontrada en la literatura para láminas delgadas.

- De las técnicas espectroscópicas empleadas en la caracterización (XPS, IR y XANES), la absorción de rayos X resulta ser la más adecuada para estudiar este material ya que permite obtener la siguiente información: (i) estequiometría a partir de las intensidades B(1s):N(1s), (ii) el incremento de la distancia B-N en superficie a partir del desplazamiento de la posición del excitón σ^* , (iii) la orientación de los planos basales a partir de la

variación de intensidad del pico π^* en estudios angulares, (iv) orden cristalino en dominios nanométricos a partir de la anchura del pico π^* , (v) la fracción de vacantes decoradas con oxígeno, etc.

- La calidad estructural de las capas de h-BN aumenta con la temperatura de depósito y disminuye con la energía de los iones. La calidad se ha definido desde el punto de vista del tamaño de dominio cristalino medido a partir de la anchura del pico π^* XANES y del contenido de defectos puntuales, a partir de la relación de picos π^* de vacantes decoradas.

- Se ha establecido un mapa de texturas, a partir de espectroscopías IR y XANES, que indica la orientación preferente de los planos basales de h-BN en función de la temperatura de crecimiento y la energía de los iones empleados. Los casos extremos son: para temperaturas bajas y alta energía de bombardeo los planos se orientan perpendiculares al sustrato, mientras que para temperaturas altas y baja energía de iones los planos tienden a colocarse paralelos al sustrato. Se ha definido un parámetro de anisotropía para poder cuantificar el grado y tipo de textura.

- Se ha estudiado la morfología de las capas mediante AFM, encontrándose un aumento de la rugosidad y del tamaño de grano de las capas h-BN conforme aumenta la temperatura. Las capas más planas son las obtenidas a temperatura ambiente y alta energía de los iones, con una rugosidad de unos 0.16 nm. Sin embargo, en capas de unos 100 nm de espesor crecidas a una temperatura de 1000°C la rugosidad varía entre 4 y 5 nm, aumentando con la energía de los iones. Este resultado es bastante negativo para asegurar la planitud en el crecimiento de multicapas G/BN,

aunque debe evaluarse si la rugosidad escala con el espesor de la capa y comprobarse la rugosidad para capas h-BN de ~ 1 nm.

- Nuestras muestras h-BN muestran una transparencia óptima en todo el rango UV-vis-NIR. El gap óptico es de 6.0 eV para las capas de mejor calidad estructural y baja a 5.8 para las que contienen más defectos.

- Mediante difracción de rayos X se ha comprobado la cristalinidad de las muestras, con tamaño de dominio cristalino en el rango 1-10 nm. Los valores derivados permiten establecer una métrica al comparar con los resultados de la anchura de los picos XANES. Además, se comprueba que muestras con diferente orientación de los planos basales exhiben distintas relaciones de intensidad de los picos Bragg.

3.10. Referencias

- [1] R.S. Pease, *Acta Crystallographica* **5**, 356–361 (1952).
- [2] T. Sato, *Proceedings of the Japan Academy Series B* **61**, 459–463 (1985).
- [3] R.C. DeVries, *Cubic Boron Nitride: Handbook of Properties*, 1972.
- [4] V.L. Solozhenko, V. V Chernyshev, G. V Fetisov, V.B. Rybakov, I.A. Petrusha, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **51**, 1011–1012 (1990).
- [5] F.P. Bundy, R.H. Wentorf Jr, *The Journal of Chemical Physics* **38**, 1144–1149 (1963).
- [6] C. Jin, F. Lin, K. Suenaga, S. Iijima, *Physical Review Letters* **102**, 195505 (2009).
- [7] I. Caretti, I. Jiménez, *Chemical Physics Letters* **511**, 235–240 (2011).
- [8] T.A. Friedmann, K.F. McCarty, E.J. Klaus, J.C. Barbour, W.M. Clift, H.A. Johnsen, et al., *Thin Solid Films* **237**, 48–56 (1994).
- [9] Y. Shi, C. Hamsen, X. Jia, K.K. Kim, A. Reina, M. Hofmann, et al., *Nano Letters* **10**, 4134–4139 (2010).
- [10] L. Song, L. Ci, H. Lu, P.B. Sorokin, C. Jin, J. Ni, et al., *Nano Letters* **10**, 3209–3215 (2010).
- [11] I. Caretti, I. Jiménez, J.M. Albella, *Diamond and Related Materials* **12**, 1079–1083 (2003).
- [12] G.K. Hubler, D. van Vechten, E.P. Donovan, C.A. Carosella, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **8**, 831 (1990).
- [13] R. Trehan, Y. Lifshitz, J.W. Rabalais, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **8**, 4026–4032 (1990).
- [14] K.S. Park, D.Y. Lee, K.J. Kim, D.W. Moon, *Applied Physics Letters* **70**, 315–317 (1997).
- [15] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 1992.
- [16] J.J. Yeh, I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **32**, 1–155 (1985).
- [17] B.L. Henke, E.M. Gullikson, J.C. Davis, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **54**, 181–342 (1993).
- [18] G. Johansson, J. Hedamn, A. Berndtsson, M. Klasson, R. Nilsson, *Journal of*

- Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2**, 295 (1973).
- [19] I. Jiménez, A. Jankowski, L.J. Terminello, J.A. Carlisle, D.G.J. Sutherland, G.L. Doll, et al., *Applied Physics Letters* **68**, 2816–2818 (1996).
- [20] L. Liu, T.-K. Sham, W. Han, *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, 6929 (2013).
- [21] R. Geick, C.H. Perry, G. Rupprecht, *Physical Review* **146**, 543–547 (1966).
- [22] R. Gago, I. Jiménez, F. Agulló-Rueda, J.M. Albella, Z. Czigány, L. Hultman, *Journal of Applied Physics* **92**, 5177–5182 (2002).
- [23] A. Mansour, S.E. Schnatterly, *Physical Review B* **36**, 9234–9240 (1987).
- [24] B.M. Davies, F. Bassani, F.C. Brown, C.G. Olson, *Physical Review B* **24**, 3537–3546 (1981).
- [25] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer, Berlín, 1992.
- [26] J. Robertson, *Physical Review B* **29**, 2131–2137 (1984).
- [27] G. Kern, G. Kresse, J. Hafner, *Physical Review B* **59**, 8551–8559 (1999).
- [28] R. Gago, I. Jiménez, J.M. Albella, *Thin Film Growth By Ion Beam Assisted Deposition Techniques*, Chapter 10. *Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques*, EMRS Books Series, Elsevier, 2006.
- [29] I. Caretti, I. Jiménez, *Journal of Applied Physics* **110**, 023511 (2011).
- [30] I. Jiménez, A.F. Jankowski, L.J. Terminello, D.G.J. Sutherland, J.A. Carlisle, G.L. Doll, et al., *Physical Review B* **55**, 12025–12037 (1997).
- [31] S. Zhang, G. Chen, B. Wang, D. Zhang, H. Yan, *Journal of Crystal Growth* **223**, 545–549 (2001).
- [32] H. Zhou, R.Z. Wang, A.P. Huang, M. Wang, H. Wang, B. Wang, et al., *Journal of Crystal Growth* **241**, 261–265 (2002).
- [33] Y.H. Cheng, B.K. Tay, S.P. Lau, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **20**, 1270–1274 (2002).
- [34] J. Tauc, A. Menth, *Journal of Non-Crystalline Solids* **8-10**, 569–585 (1972).
- [35] E. Kim, Z.-T. Jiang, K. No, *Japanese Journal of Applied Physics* **39**, 4820–4825 (2000).

CAPÍTULO 4

Crecimiento y caracterización de láminas delgadas de grafeno y grafito

En este capítulo se muestran y discuten los resultados obtenidos de la evaporación directa de carbono sobre distintos sustratos a altas temperaturas. El objetivo es conseguir capas gráficas ordenadas con espesores comprendidos entre 1 y 10 monocapas (0.3-3 nm aproximadamente), por lo que hablaremos en general de capas de grafeno/grafito que denotaremos como capas G.

En sentido estricto, una película de grafeno es únicamente 1 monocapa. Sin embargo, las películas de 2 a 4 capas presentan una estructura electrónica distinta a la del grafito, por lo que este tipo de sistemas se suelen denominar también como “grafenos”, añadiéndose los calificativos: grafeno bicapa, tricapa o tetraca. Películas de 5 capas en adelante se consideran ya grafitos, aunque en la literatura y en productos comerciales es común encontrarlos con la denominación de “grafenos”.

4.1. Introducción

4.1.1. Estructura atómica de grafeno y grafito

La estructura y propiedades de los materiales grafiticos están relacionadas con la hibridación sp^2 del átomo de C. Cada átomo de C se une a otros tres átomos por fuertes enlaces covalentes σ [1], dando lugar a una red hexagonal plana de átomos de C con una distancia entre primeros vecinos de 1.42 Å [2]. El orbital p no hibridado se superpone con los de los átomos vecinos formando orbitales moleculares π muy deslocalizados.

Al plano de átomos de carbono que constituye la unidad estructural básica de los materiales grafiticos se le denomina grafeno. El apilamiento de dos láminas de grafeno da lugar a grafeno bicapa, el cual presenta una separación de ~ 3.40 Å entre capas. Esta separación es relativamente grande debido a que las capas se encuentran unidas por fuerzas débiles de tipo Van der Waals [3]. Sin embargo, el grafeno bicapa tiene unas características electrónicas claramente diferentes a las del grafeno. En el apilamiento entre las dos láminas, los átomos de una capa no coinciden en posición con los de la capa adyacente, sino que las láminas se encuentran rotadas 60° con centro en uno de los átomos de carbono. Esto da lugar a una asimetría, puesto que únicamente la mitad de los átomos de C de una capa posee vecinos en la misma posición de la capa adyacente, estando el resto sobre el centro de un hexágono, Figura 4.1.

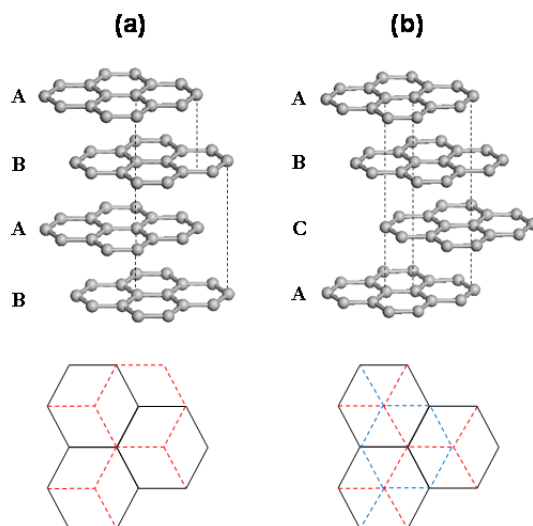


Figura 4.1. (a) Estructura del grafito hexagonal (ABAB) y (b) romboédrico (ABCA)

Si se prosigue con el proceso de apilamiento, la tercera capa puede ocupar dos posiciones. Etiquetando las capas previas como A y B, la nueva capa puede ser bien de tipo A de nuevo, obteniéndose la secuencia ABA (Figura 4.1a), o bien puede estar de nuevo rotada 60° , formando un nuevo tipo de capa, C, obteniendo una secuencia ABC (Figura 4.1b). Estos dos tipos de secuencia dan lugar a los apilamientos tipo Bernal (ABAB), el más común y estable, y el tipo romboédrico (ABCABC) que ya vimos en el caso del h-BN. Debido a la simetría de la red, una cuarta capa rotada un múltiplo de 60° respecto a una de las capas anteriores, con centro en uno de los átomos que no presenta vecino en la otra capa, sería equivalente a alguna de las capas anteriores. El apilamiento tipo Bernal en grafito presenta una distancia interplanar de 3.35 \AA . Además de los apilamientos tipo Bernal y romboédrico, también existe el grafito turbostrático, al igual que sucedía con el h-BN, donde los planos se encuentran rotados arbitrariamente con

respecto al eje *c*. Esto da lugar a una mayor distancia interplanar, ligeramente superior a los 3.40 Å [4,5].

4.1.2. Estructura de bandas de electrones y fonones

Gran parte del interés en el grafeno reside en sus propiedades ópticas y eléctricas excepcionales, que se derivan de su estructura electrónica. La característica diferencial del grafeno es que sus bandas muestran una dispersión lineal en la representación energía-momento en la cercanía del nivel de Fermi, en contraste con la dispersión parabólica convencional.

La dispersión lineal del grafeno en el nivel de Fermi es bien conocida desde hace décadas ya que surge de modo natural al calcular la estructura de bandas de grafito considerando un único plano de grafeno [6], en lo que entonces se denominaba *single-layer crystal model* [7]. De hecho, la mayor dificultad en el caso del cálculo de bandas de grafito es introducir la interacción Van der Waals entre planos para obtener la dispersión parabólica. Aquí reproduciremos algunos resultados más recientes, porque las publicaciones antiguas usan distintas nomenclaturas para los puntos de alta simetría de la Primera Zona de Brillouin (PZB). En la Figura 4.2 se indican las PZB para las redes hexagonales de grafito y grafeno.

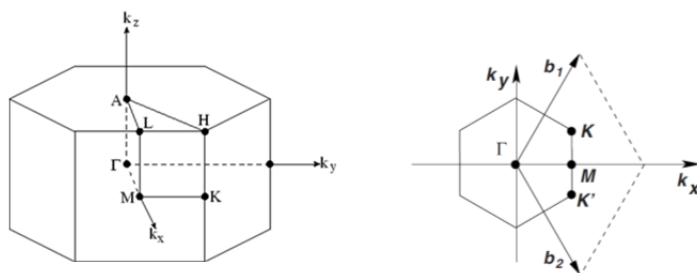


Figura 4.2. Primera Zona de Brillouin (PZB) para la red tridimensional del grafito (izquierda) y la red bidimensional de grafeno (derecha).

En la Figura 4.3 se muestran las bandas calculadas para un plano de grafeno [8] y para la estructura tridimensional de grafito [9]. Se ve claramente como las bandas π se cortan en el nivel de Fermi en el punto K para el caso del grafeno, dando una apariencia de dispersión lineal, mientras que para el grafito la dispersión es parabólica. Este comportamiento lineal tiene importantes implicaciones, porque hace que los electrones se comporten como partículas de Dirac sin masa [10].

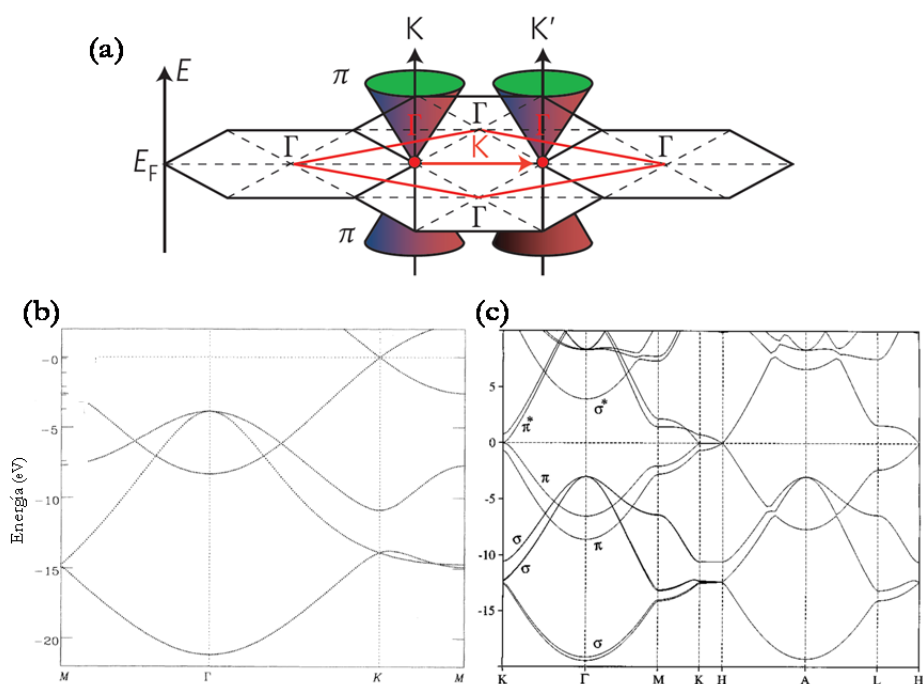


Figura 4.3. (a) PZB (rombo rojo) y esquema de la dispersión electrónica (conos de Dirac) de grafeno. Imagen tomada de la referencia [11]. (b) y (c) Bandas electrónicas calculadas para un plano de grafeno (izquierda) y la estructura tridimensional del grafito (derecha). Imágenes tomadas de las referencias [8,9].

Un trabajo muy ilustrativo muestra los detalles de la estructura de bandas en el punto K de la PZB, que únicamente depende de estados π , y cómo varía con el número de planos de grafeno en la estructura [12] hasta alcanzar el cristal tridimensional del grafito. En la Figura 4.4 se muestran las bandas

para el caso de 1, 2 y 3 capas de grafeno. En el recuadro insertado se muestra ampliada la dispersión de las bandas en las cercanías del punto K.

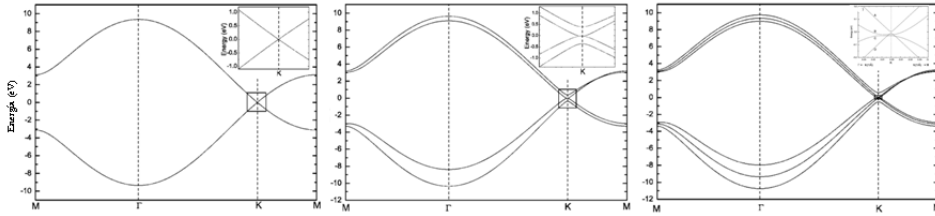


Figura 4.4. Dispersión de las bandas π entre los puntos Γ -K-M, mostrando el cruce de las bandas en el punto K para grafeno en monocapa, bicapa y tricapa. Imagen modificada de la referencia [12].

La dispersión lineal en el punto K da lugar a lo que se conoce como conos de Dirac, siendo el punto K un punto de Dirac. En las proximidades de éste, la dispersión de bandas puede escribirse como $E(\mathbf{q}) = v_F |\mathbf{q}|$, siendo q el momento del electrón medido respecto al punto de Dirac, y v_F la velocidad de Fermi, que en este caso es constante, a diferencia de lo que ocurre para bandas parabólicas cuando $E(\mathbf{q}) = q^2/(2m)$ y la velocidad de Fermi depende de la masa como $v_F = \hbar k/m = \sqrt{2E/m}$. Este comportamiento afecta tanto a las propiedades electrónicas del sistema, como a las propiedades ópticas. Desde el punto de vista óptico, son posibles todo tipo de transiciones interbanda en la proximidad del punto de Dirac, con una absorbancia constante $\pi\alpha = 2.29\%$ para todas las frecuencias, siendo α la constante de estructura fina. En la Figura 4.4 se ve que el comportamiento lineal solo se da en las proximidades de K. Si nos fijamos en la dirección KM, conforme nos acercamos a M la curvatura de las bandas es clara, por lo que la absorción ha de ir aumentando con la energía porque la densidad de estados electrónicos aumenta. En el punto M, que es un punto silla, la densidad de estados es muy alta y se produce una resonancia, con un pico de absorción a 4.62 eV [13,14].

En lo que respecta a la estructura de bandas fonónicas, se han realizado numerosos estudios siguiendo la evolución de dicha estructura [15–17]. La Figura 4.5 muestra en el gráfico de la izquierda las bandas para el caso de una monocapa de grafeno y en el gráfico de la derecha las correspondientes al grafito tridimensional. La única diferencia se observa en el modo de baja frecuencia (127 cm^{-1}) en la proximidad del punto Γ .

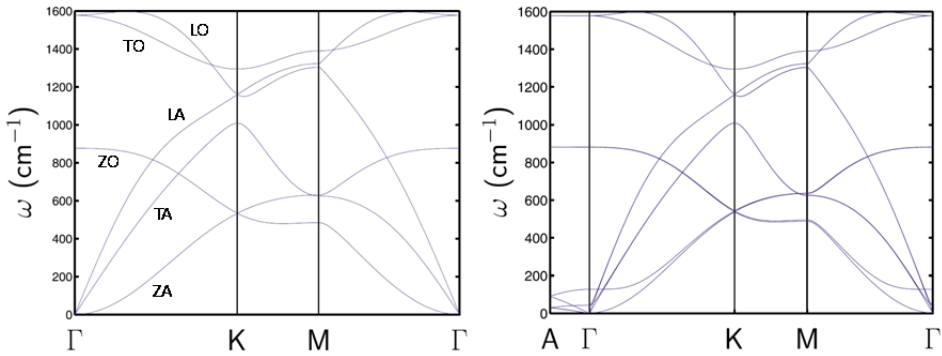


Figura 4.5. Estructura de bandas fonónicas para grafeno (izquierda) y grafito (derecha). Imágenes tomadas de la referencia [15].

La dispersión de fonones en grafeno monocapa comprende 6 ramas fonónicas, tres acústicas (A) y tres ópticas (O). Existen modos correspondientes a vibraciones fuera del plano (Z) y modos asociados a vibraciones dentro del plano que se dividen a su vez en longitudinales (L) y transversales (T).

El grafeno tiene dos átomos por celda unidad y por tanto seis modos normales (dos de ellos doblemente degenerados) en el punto Γ de la ZB [18], denotados como A_{2u} , B_{2g} , E_{1u} y E_{2g} (Figura 4.6) [19].

El grafito presenta cuatro átomos por celda unidad. Como comentamos en la sección 4.1.1 únicamente la mitad de los átomos de C de una capa posee vecinos en la misma posición de la capa adyacente. Por este motivo, los dos átomos de la celda unidad en cada capa no son equivalentes doblando el

número de modos ópticos [18]. Todos los modos ópticos sufren desdoblamiento: el fonón E_{2g} genera un fonón activo en IR, E_{1u} , y un fonón activo en Raman, E_{2g} ; el fonón B_{2g} se desdobla en un fonón A_{2u} activo en IR y un fonón B_{2g} inactivo. Las combinaciones antisimétricas de los modos acústicos son los fonones ópticamente inactivos B_{2g} y los modos Raman activos E_{2g} . Las combinaciones simétricas de los modos acústicos dan lugar a A_{2u} y E_{1u} . Por tanto, para el grafito en el punto Γ tenemos dos modos tipo A_{2u} , B_{2g} , E_{1u} y E_{2g} [18,19] (Figura 4.6).

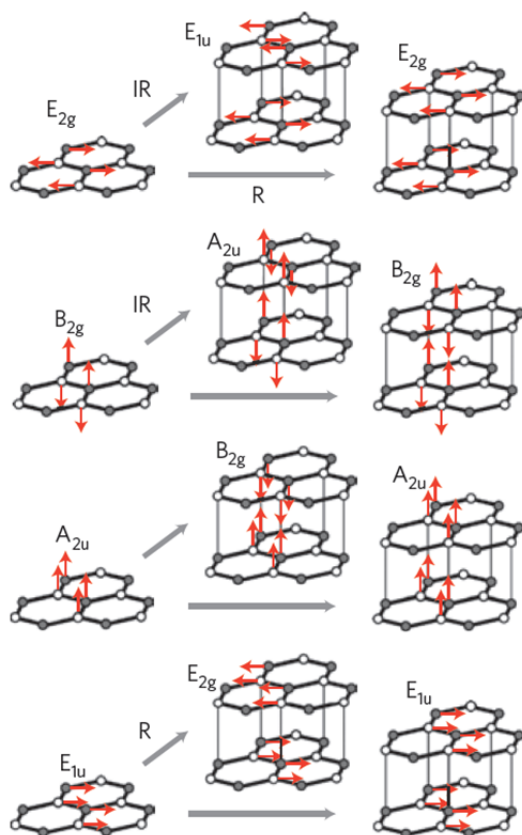


Figura 4.6. Movimientos vibracionales de grafeno y grafito. Los círculos sombreados y blancos representan átomos de carbono no equivalentes. Las flechas rojas indican los desplazamientos atómicos. Las flechas grises muestran como cada modo vibracional en grafeno da lugar a dos modos vibracionales en grafito, en cada una de estas flechas se indica si dicho modo es activo en Raman (R), infrarrojo (IR) o si no es activo (ninguna etiqueta). Imagen tomada de la referencia [11].

4.1.3. Métodos de preparación de grafeno

Actualmente existen distintas técnicas para la producción de grafeno, desde la exfoliación mecánica a partir de grafito altamente ordenado hasta la síntesis por CVD de hidrocarburos sobre metales de transición. A continuación serán descritas brevemente cada una de las diferentes técnicas utilizadas comúnmente.

-Exfoliación mecánica. El grafeno fue aislado por primera vez en 2004 por los científicos Andre Geim y Konstatin Novoselov [20] utilizando el método de la exfoliación mecánica. Para ello pelaron una muestra de grafito empleando cinta adhesiva hasta que consiguieron aislar una única capa de grafeno. Este método proporciona muestras micrométricas de alta calidad estructural y electrónica, suficientes para hacer estudios fundamentales pero no es operativo para aplicaciones tecnológicas. A pesar de que el método se ha depurado [21], el proceso de obtención hace inviable su producción a gran escala.

-Procesado químico de óxido de grafito. En este caso tiene lugar la oxidación del grafito y posteriormente su exfoliación termomecánica en fase líquida. El óxido de grafeno resultante, al ser aislante, necesita ser reducido para la obtención de grafeno final [22]. Debido a que la reducción nunca se produce al 100%, las láminas de grafeno formadas presentan grupos funcionales tipo hidroxilo, carbonilo, carboxilo, etc. que empeoran las propiedades de las capas. Por tanto, este método proporciona gran cantidad de material a un bajo coste pero de baja calidad.

-Exfoliación mecánica en fase líquida. El grafito es delaminado mediante baños de ultrasonidos en disolventes orgánicos [23] o surfactantes [24] dando lugar a láminas de grafeno de reducidas dimensiones laterales. Mediante esta técnica evitamos procesos previos de oxidación y reducción

favoreciendo así la calidad de las capas. Sin embargo, el porcentaje de grafeno monocapa obtenido es muy bajo siendo el rendimiento del proceso escaso.

-Sublimación de carburo de silicio. Otra técnica comúnmente utilizada es la obtención de grafeno a partir de carburo de silicio, SiC. Mediante el calentamiento del sólido a temperaturas elevadas se llega a sublimar el Si a la vez que los átomos de C se ordenan para dar lugar a la formación de grafeno [25]. El grafeno obtenido por este proceso es de gran calidad, sin embargo, la necesidad de trabajar en ultra alto vacío, el elevado coste de las obleas de SiC, así como la temperatura necesaria para llegar a sublimar el Si (1400-1600 °C) hacen difícil su aplicación a gran escala. No obstante, estudios realizados a presión atmosférica en Ar muestran resultados prometedores, con láminas de alta calidad [26].

-Deposición química en fase vapor (CVD). Los procesos CVD de hidrocarburos (principalmente metano) sobre metales de transición proporcionan muestras de grafeno de varios cm² de área [27]. Los sustratos metálicos actúan como catalizadores favoreciendo la nucleación y crecimiento de las capas de grafeno [28–30]. Mediante este método se obtienen láminas de gran calidad estructural, sin embargo el sustrato metálico impide su empleo directo en componentes electrónicos por lo que es necesario un paso previo de transferencia hacia un sustrato aislante o semiconductor [31,32]. Durante este proceso normalmente la calidad de la capa se ve afectada disminuyendo sus propiedades.

-Deposición física en fase vapor (PVD). Las técnicas basadas en PVD se presentan como una gran alternativa a los procesos CVD ya que la evaporación de carbono desde fuentes sólidas permite la obtención de grafeno en áreas extensas utilizando temperaturas ≤ 1000 °C. En CVD la

formación de grafeno viene marcada por la reactividad química entre el sustrato empleado y los gases utilizados. Comúnmente, se utilizan sustratos metálicos como el cobre o el níquel que favorecen el proceso de catálisis con la mezcla gaseosa, para ello es necesario que estos gases sean activados (térmicamente, plasma o fotones) ya que en condiciones normales de trabajo (presión y temperatura) la velocidad de reacción suele ser muy baja. Sólo una pequeña parte de la mezcla gaseosa interviene en el proceso siendo el resto eliminada mediante un sistema de evacuación adecuado.

En los procesos PVD el precursor es el carbono atómico evaporado, por lo pueden utilizarse directamente aquellos sustratos que sean más relevantes desde el punto de vista tecnológico sin necesidad que éstos sean de carácter metálico, evitando así los procesos de transferencia que deterioran la calidad del grafeno [33–39]. Por otro lado, es posible controlar el número de capas de grafeno que se quieren depositar a partir del número de átomos de carbono evaporados, por ello se necesita tener un control preciso de los ritmos de crecimiento. Normalmente se utilizan sistemas MBE, capaces de controlar con precisión atómica el proceso de evaporación. Un aspecto crucial en el crecimiento de grafeno a partir de estos métodos es la débil interacción Van der Waals que tiene lugar entre los átomos de carbono y los de la superficie del sustrato. Por este motivo, la utilización de sustratos cuya estructura y parámetro de red sean similares a los del grafeno favorecen el crecimiento, un ejemplo de ellos son el h-BN o el $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$. El riguroso control del ritmo de evaporación así como disponer de una superficie limpia del sustrato hacen necesario trabajar en condiciones de alto vacío.

Hasta la fecha los resultados obtenidos por PVD no son tan buenos como los alcanzados vía CVD. En la mayoría de los casos, las muestras de grafeno fabricadas presentan un mayor contenido de defectos y el rendimiento de

fabricación no es tan elevado. No obstante, cada vez son mejores los resultados alcanzados y mayor el número de trabajos que utilizan dicha técnica, lo que hace prever que en poco tiempo lleguen a alcanzarse los niveles de calidad de los métodos CVD. En un artículo de A.C. Ferrari de 2012 no se tenían grandes esperanzas en el crecimiento de grafeno vía MBE [40]. Sin embargo, en un artículo del mismo autor del año 2015 la previsión es mucho más favorable [41].

4.1.4. Caracterización Raman de grafeno y grafito

Como ya comentamos en el capítulo 2, cuando un haz de radiación electromagnética interacciona con un material, los fotones incidentes absorbidos llevan el sistema hasta un estado excitado virtual que al decaer emite fotones, la mayoría de los cuales tienen la misma energía que la de los fotones absorbidos (dispersión elástica o de Rayleigh). Sin embargo, una pequeña fracción de los fotones emitidos sufre un cambio de energía debido a la interacción de los fotones con los electrones de valencia [42], en lo que se conoce como dispersión inelástica, y emergen a una frecuencia ν_2 distinta de la de los fotones incidentes (ν_1). Este último proceso es lo que se conoce como efecto Raman. Existen dos tipos de dispersión Raman, aquella en la que los fotones dispersados poseen una energía menor que la de los fotones incidentes $\nu_2 < \nu_1$, es decir, el sistema acaba en un estado de mayor energía que el inicial, dispersión Stokes, mientras cuando se produce una pérdida de energía del material, los fotones dispersados poseen una energía mayor $\nu_2 > \nu_1$, se le denomina dispersión anti-Stokes. En ambos casos, la energía de los fotones emergentes no es arbitraria, sino que tiene que cumplir la relación $\nu_2 = \nu_1 \pm \nu_i$, siendo ν_i la frecuencia de alguno de los modos vibracionales o rotacionales del sistema con el que interacciona el fotón

incidente. En general, las señales Stokes son de mayor intensidad que las anti-Stokes.

Sólo son activos en Raman aquellos modos normales de vibración en los que el movimiento atómico asociado conlleva una variación de la polarizabilidad, siendo la sección eficaz proporcional a la magnitud de dicha variación.

En la Figura 4.7 se indican las transiciones que acabamos de describir.

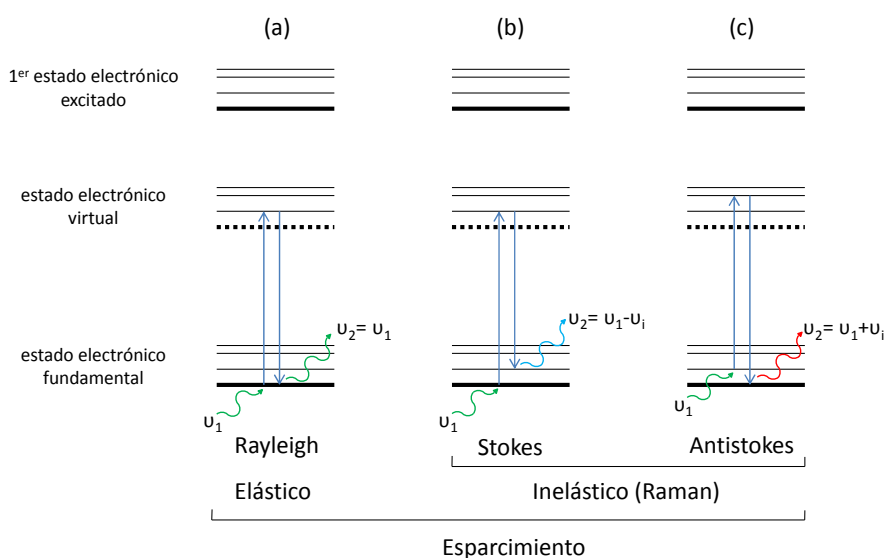


Figura 4.7. Esquemas de los estados electrónicos fundamental, excitado y virtual de un sistema genérico sobre los que se indican las transiciones que dan lugar a las dispersiones (a) Rayleigh, (b) Stokes y (c) anti-Stokes.

Hasta ahora hemos descrito el fenómeno de la espectroscopía Raman convencional (RS, *Raman Spectroscopy*), donde la energía de excitación es poco relevante, aunque suele seleccionarse de tal manera que se reduzcan interferencias o para aumentar la eficiencia de la dispersión. Sin embargo, cuando la energía de la radiación incidente coincide con la diferencia de energía entre dos niveles electrónicos, se puede dar el fenómeno de la espectroscopía Raman resonante (RRS, *Resonant Raman Spectroscopy*), Figura

4.8. En este caso, los modos vibracionales asociados con el estado electrónico excitado se ven muy potenciados, haciendo que la intensidad de la señal Raman aumente.

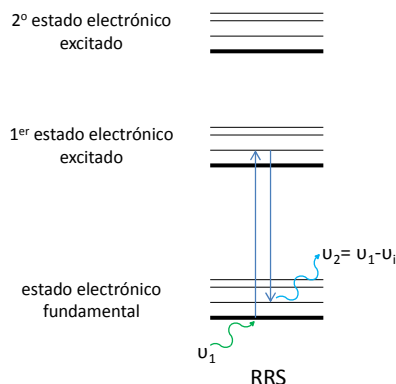


Figura 4.8. En RRS el nivel responsable de la dispersión coincide con un nivel electrónico permitido.

La estructura electrónica de sistemas como el grafito, grafeno (Figura 4.3) o los nanotubos de carbono hace que siempre nos encontremos en condiciones de resonancia en las proximidades del punto K de la primera zona de Brillouin. En estos puntos K, y sus simétricos K', la diferencia de energía entre el último orbital lleno (π) y el primero vacío (π^*) se anula. En las proximidades de estos puntos de alta simetría la condición del fenómeno de resonancia se cumple para cualquier energía de excitación, obteniéndose señales Raman relativamente intensas incluso cuando se mide, por ejemplo, una única capa de grafeno.

El espectro Raman del grafeno está formado por una serie de bandas [43], Figura 4.9, correspondientes a las dispersiones de los fonones ópticos que hemos descrito anteriormente [17,44,45]. La banda G fue la primera que se observó en un monocristal de grafito hexagonal [46] y corresponde al fonón de alta frecuencia E_{2g} en el punto Γ . La banda D es debida a los modos de

respiración radiales (*radial breathing modes*) de los anillos hexagonales y proviene de los fonones TO alrededor del punto K de la zona de Brillouin [46,47].

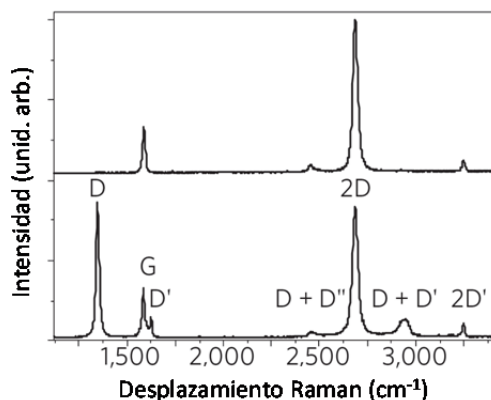


Figura 4.9. Espectro Raman de un grafeno sin defectos (espectro superior) y con defectos (espectro inferior). Las principales bandas aparecen etiquetadas. Gráfico modificado de la referencia [11].

En torno a ~ 2700 y 3250 cm^{-1} del espectro Raman se observan dos bandas cuya intensidad debería ser despreciable en espectroscopía Raman convencional y cuyo origen se encuentra en el fenómeno de resonancia. Ambas bandas son los sobretonos de las bandas D y D', respectivamente, por lo que son llamadas 2D y 2D'. Aunque estas cuatro bandas tienen su origen en el fenómeno resonante, las bandas D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) y D' ($\sim 1622 \text{ cm}^{-1}$) no siempre son activas en Raman, ya que es necesaria la presencia de defectos en la estructura para que sean observables, según se esquematiza en la Figura 4.10.

El origen de la banda D y de todas las bandas relacionadas con ella ha sido discutido en varias ocasiones por distintos autores y tras diversas interpretaciones el modelo que finalmente parece aceptado es el llamado dispersión Raman doble resonante, sugerido por Matthews *et al.* [48] y

desarrollado posteriormente por Reich y Thomsen [19]. Tal modelo establece que al incidir un haz de radiación electromagnética sobre el grafeno, las condiciones de resonancia se satisfacen en puntos cercanos a K (Figura 4.10), por tanto, un electrón interacciona con el fotón incidente y llega a un estado excitado real. Dicho electrón puede ser dispersado por cualquier fonón, pero la mayor probabilidad de interacción tiene lugar cuando el fonón dispersa al electrón de un estado real a otro estado también real, dando lugar a la segunda resonancia, tal y como se observa en la Figura 4.10. En el grafeno existen dos posibilidades para la segunda resonancia, dependiendo de la zona de Brillouin a la que el fonón disperse al electrón. La primera posibilidad es que la segunda resonancia tenga lugar entre un punto K y su simétrico K'. Este proceso es el que da origen a la banda D. La segunda posibilidad es que la segunda resonancia tenga lugar dentro de un mismo punto K, proceso que da origen a la banda D'. Una vez que ha tenido lugar el proceso de doble resonancia existen dos procesos que pueden darse: el primero es que el electrón regrese sin intercambio de energía en una interacción elástica mediada por algún tipo de desorden en la estructura del grafito, lo que daría origen a las citadas bandas D y D'. El otro proceso es que el electrón regrese dispersando un segundo fonón, para lo que no es necesaria la existencia de defectos, dando lugar a la aparición de las bandas 2D y 2D' [43,49].

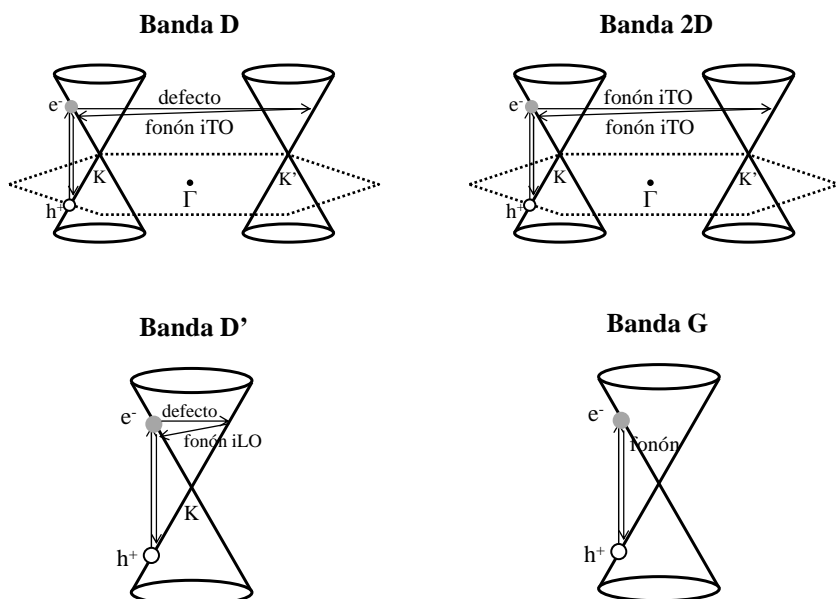


Figura 4.10. Procesos Raman que dan origen a las distintas bandas que observamos en el grafito/grafeno. Imagen modificada de la referencia [50].

Además, en ciertas ocasiones se dan dos contribuciones en torno a $\sim 2450 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 2935 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente. El origen de estas bandas todavía es incierto, existiendo más de una interpretación. La banda centrada en $\sim 2450 \text{ cm}^{-1}$ fue observada por primera vez por Nemanich y Solin [51]. En el gráfico de la Figura 4.9 aparece etiquetada como D+D'' ya que suele asignarse a una combinación del fonón responsable de la banda D y del fonón perteneciente a la rama LA, banda D'', encontrada a $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ utilizando una energía del láser correspondiente a la región visible sobre muestras con defectos [52–56]. Por otro lado, la banda situada a $\sim 2935 \text{ cm}^{-1}$, se asocia a la combinación de las bandas D+D'.

El espectro Raman del grafeno suele agruparse comúnmente en dos regiones, primer y segundo orden. En la región de primer orden (~ 1100 -

1700 cm^{-1}) se encuentra la banda G y las bandas de defectos D y D' que acabamos de describir, mientras que la región de segundo orden (~ 2400 -3200 cm^{-1}) se caracteriza principalmente por la banda 2D. La relación de intensidades entre las bandas así como la anchura y posición exacta de las mismas dan información acerca de las características de la muestra. A continuación se describen las características espectrales más relevantes de las que podemos extraer información para caracterizar una muestra de grafeno:

1) Relación I_D/I_G

La relación existente entre la intensidad de la banda D y el tamaño cristalino en el plano basal (L_a) fue descubierta hace bastante tiempo por Tuinstra y Koenig en muestras de grafito [46]. Demostraron como la relación I_D/I_G era inversamente proporcional a L_a , de acuerdo con la expresión:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a} \quad (4.1)$$

donde el coeficiente C variaba en función de la longitud de onda de excitación del láser utilizada, $\lambda \equiv 2\pi c/\omega_L$ [46,48,57].

Posteriormente han aparecido en la literatura numerosos trabajos que analizan con mayor detalle la dependencia entre el valor de L_a y la relación de intensidades de las bandas D y G en materiales grafiticos, introduciendo modificaciones en la Ecuación 4.1 pero manteniendo la relación $I_D/I_G \propto 1/L_a$ [58].

2) Posición de la banda G

La posición en la cual aparece centrada la banda G viene marcada por distintos factores. Por un lado, se ha identificado un desplazamiento hacia frecuencias mayores cuando se reduce el tamaño de dominio [59]. Por otro lado, se ha observado un desplazamiento a frecuencias menores al aumentar el número de capas [60]. Este último efecto está asociado a las interacciones electrónicas que tienen lugar al incrementar el número de capas, como ya ha sido estudiado en muestras de grafito intercaladas con otro tipo de compuestos [61].

3) Relación I_{2D}/I_G

La relación de intensidades entre la banda 2D y G permite discernir de forma aproximada entre grafeno monocapa ($I_{2D}/I_G > 1$), grafeno bicapa ($I_{2D}/I_G \sim 1$) y grafeno de tres o más capas ($I_{2D}/I_G < 1$) [62]. Como la banda G tiene su origen en el fenómeno Raman convencional, su intensidad disminuye considerablemente para muestras de espesor atómico. Por el contrario, la banda 2D proviene del efecto resonante lo que da lugar a que presente una intensidad apreciable incluso en el caso de una única monocapa.

4) Posición y forma de la banda 2D

El análisis en detalle de la banda 2D revela cambios en su forma y posición entre grafenos de 1 a 5 capas. A partir de ese número de capas el perfil de la banda 2D es muy similar al del grafito y se hace muy complicado determinar con exactitud el número de capas presentes [43,50,60,63,64]. La explicación de esta evolución en la banda 2D se encuentra en los cambios de la estructura electrónica del grafeno a medida que se van añadiendo capas [65].

Todo ello pone de manifiesto el potencial de la técnica Raman en el análisis de materiales basados en carbono. A partir de los espectros Raman podemos extraer información acerca del número de capas de grafeno, el tamaño cristalino en el plano basal o la presencia de defectos en la estructura.

4.2. Preparación de grafeno por CVD de pared fría

En este apartado presentamos los resultados experimentales obtenidos en nuestro laboratorio sobre la preparación de grafeno por CVD de pared fría, es decir, con calentamiento únicamente del sustrato pero no de todo el volumen del reactor ni de sus paredes. Como ya se comentó en la introducción, uno de los objetivos de este trabajo es conseguir la formación de estructuras G/h-BN de forma apilada. En un primer momento se pensó en combinar nuestro sistema IBAD, utilizado hasta la fecha para el crecimiento del nitruro de boro, con la técnica CVD para la formación de grafeno. De esta forma obtendríamos de forma secuencial ambos materiales en una misma cámara de depósito. Sin embargo, se abandonó dicha idea debido al tiempo necesario para la evacuación de los gases utilizados tras los procesos CVD.

No obstante, se han realizado algunos experimentos donde se quiere verificar la formación de grafeno y determinar los parámetros de crecimiento vía CVD.

El equipo utilizado es un reactor cilíndrico de baja presión y construcción propia, Figura 4.11. El sistema consta de una cámara cilíndrica de cuarzo (75 cm x 6 cm de diámetro externo) que es evacuada por una bomba de vacío rotatoria, con velocidad de bombeo de 35 m³/h, y donde se controla la entrada de gases mediante flujómetros, en el rango 0-100 sccm (*standard cubic centimeter per minute*).

El equipo dispone de una placa portamuestras de acero inoxidable refrigerada con agua. Dicha placa ha sido modificada para introducir un calefactor sobre el cual colocar los sustratos. De esta forma la configuración que tenemos es la típica de un CVD de pared fría, en la cual la reacción de deposición tiene lugar preferentemente sobre el sustrato.

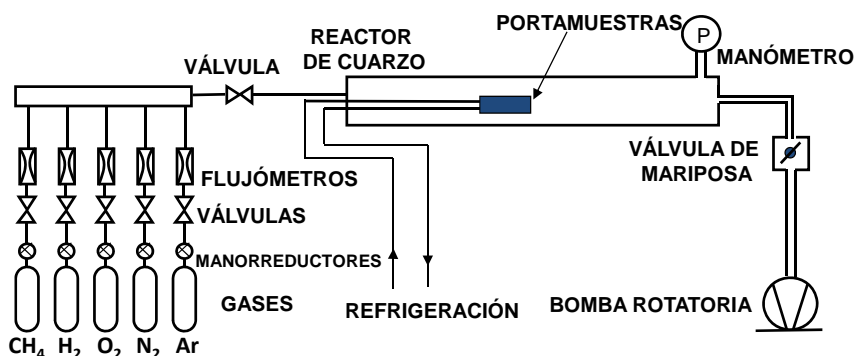


Figura 4.11. Esquema del reactor CVD de pared fría.

Los sustratos utilizados, láminas de Cu (espesor $25\ \mu\text{m}$ y pureza 99.8%, Alfa Aesar), fueron limpiados *ex situ* por métodos químicos, sumergiéndolos en baños de ultrasonidos secuenciales de tricloretileno, acetona y etanol para eliminar la contaminación orgánica de la superficie. Una vez colocado el sustrato dentro del reactor conectamos la refrigeración y la bomba de extracción hasta alcanzar una presión de 5×10^{-3} mbar. A continuación, los sustratos son calentados hasta $\sim 900\ ^\circ\text{C}$ a un ritmo de $20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ y se mantienen durante 30 min en una atmósfera de N_2 e H_2 ($\text{N}_2:\text{H}_2=70:10$ sccm) a una presión de 6 mbar. Este paso previo al depósito elimina el óxido de la superficie del cobre así como la presencia de otros contaminantes. La etapa siguiente es exponer el sustrato de Cu a un flujo de CH_4 con N_2 y H_2 ($\text{CH}_4:\text{N}_2:\text{H}_2=12.5:100:2.5$) a una presión de 26 mbar durante 30 min. Transcurrido este tiempo enfriamos la muestra hasta 600

°C en una atmósfera de N_2 (100 sccm). Finalmente cortamos también el suministro de nitrógeno y dejamos enfriar durante 30 min en condiciones de vacío.

Las muestras obtenidas fueron analizadas por espectroscopía Raman, Figura 4.12.

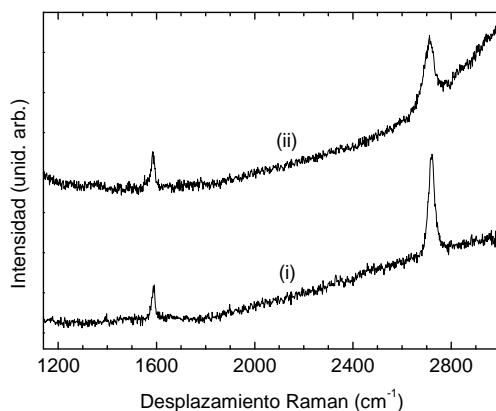


Figura 4.12. Espectros Raman de muestras de grafeno crecidas a partir de nuestro CVD de pared fría a (i) 1000 °C y (ii) 900 °C.

En el gráfico están representados los espectros Raman correspondientes a dos muestras de grafeno crecidas con el equipo descrito. La diferencia entre ambas muestras es la temperatura del sustrato durante la etapa de crecimiento, 1000 °C para el caso (i) y 900 °C en (ii). Ambos espectros son representativos de toda la muestra tras haberse realizado un estudio sobre distintas regiones de la misma en cada caso. En la Tabla 4.1 se encuentran recogidos los parámetros característicos de la bandas de ambos espectros. Cabe resaltar que en ambos casos no hay presencia de banda D, lo cual indica que las muestras apenas tienen defectos. En dicha tabla también se adjuntan para su comparación los valores típicos correspondientes a una monocapa de grafeno [43].

Muestra	Pos G (cm ⁻¹)	Pos 2D (cm ⁻¹)	FWHM G (cm ⁻¹)	FWHM 2D (cm ⁻¹)	I _{2D} /I _G
i	1588	2720	16	29	~5
ii	1585	2712	18	42	~3
Ref.	~1588	~2700	~12	~25	>>1

Tabla 4.1. Posición y anchura de las bandas de los espectros Raman correspondientes a las muestras de grafeno crecidas por CVD.

Los valores de la relación I_{2D}/I_G , la anchura de las bandas G y 2D así como la posición en la cual aparecen las mismas confirman el crecimiento de grafeno mono/bi-capa en la muestra ii (900 °C) y grafeno monocapa para la muestra i (1000 °C) [43].

Una vez estudiado el crecimiento de grafeno sobre láminas de Cu, se ensayaron estos mismos tratamientos CVD sobre sustratos aislantes, principalmente SiO₂. Tras varios experimentos variando las condiciones de crecimiento no se llegó a obtener grafeno de suficiente calidad en ningún caso por lo que nuestros esfuerzos se centraron en el crecimiento de grafeno vía MBE, como describiremos a continuación.

4.3. Formación de grafeno/grafito por evaporación de carbono

4.3.1. Control de flujos de C y coeficientes de pegado

La posibilidad de obtener capas G del espesor deseado mediante evaporación en vacío o MBE depende fundamentalmente de la capacidad de controlar de forma precisa los flujos de carbono evaporados. Por ello, se va a discutir en detalle la metodología que hemos empleado para obtener el mayor control posible de las cantidades de carbono evaporado con nuestras posibilidades instrumentales.

En primer lugar, hay que indicar que las evaporaciones de las capas G se han realizado con una presión base de 1×10^{-6} mbar introduciendo un flujo de nitrógeno de 5 sccm para tener una presión de 1×10^{-4} mbar en la campana. El motivo es reproducir las condiciones de evaporación de las subcapas de carbono que se darán en el crecimiento de las multicapas grafeno/h-BN donde debido a la presencia de iones de nitrógeno para la formación del h-BN la presión es superior a la presión base. Como ya explicamos en el capítulo 2 el valor de la presión es crítico a la hora de controlar los flujos evaporados.

Puesto que estamos interesados en el depósito de pocas capas de material, los ritmos de crecimiento han de ser muy lentos y los tiempos de evaporación cortos. En la Figura 4.13 se representa la velocidad de depósito para capas ultrafinas en función de la corriente del evaporador. Para determinar dicha velocidad se depositaron capas suficientemente gruesas (>50 nm), cuyo espesor pudiera medirse por perfilometría, y se dividió entre el tiempo de depósito para conocer la velocidad promedio. A esta velocidad promedio tiene que aplicársele una corrección que tenga en cuenta la caída del ritmo de depósito con el tiempo para así saber realmente la velocidad inicial de evaporación o de formación de capas ultradelgadas.

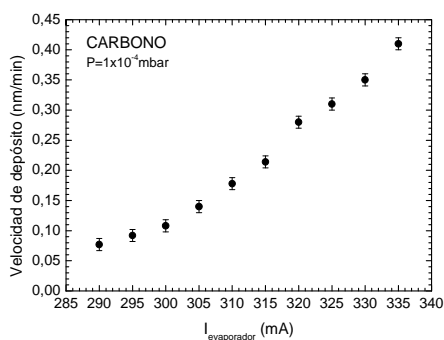


Figura 4.13. Calibrado de la velocidad de depósito del carbono en función de la corriente del evaporador.

La corrección que se ha realizado tiene en cuenta la disminución del ritmo de evaporación con el tiempo debido a la formación de un cráter en el evaporante y por tanto un aumento del área irradiada por el haz de electrones. Este efecto se observó claramente en un trabajo previo [66] donde se crecieron multicapas BN/C desde dos evaporadores en posiciones diametralmente opuestas, trabajando a potencia eléctrica constante y con el plato portamuestras pasando sucesivamente por cada una de las posiciones de depósito de h-BN y C. Para caracterizar la disminución del ritmo de evaporación de C hemos analizado la variación de espesor de las capas a partir de imágenes TEM de ese estudio previo, que se muestran a continuación en la Figura 4.14.

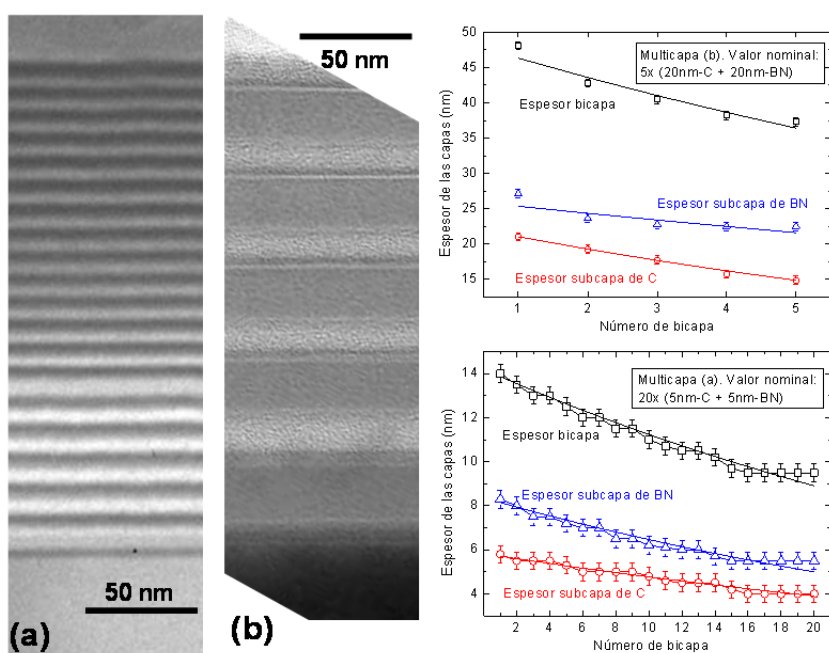


Figura 4.14. Variación de espesor de las capas de BN y C en dos multicapas de unos 200 nm crecidas con los evaporadores a potencia eléctrica constante. (a) Multicapa de 20 bicapas de ~ 10 nm con espesores aproximados de 5 nm de C y 5 nm de h-BN. (b) Multicapa de 5 bicapas de ~ 40 nm con espesores aproximados de 20 nm de C y 20 nm de h-BN.

Como se observa en la Figura 4.14, la velocidad de depósito de C cae a un ritmo constante mientras que las variaciones para las capas de h-BN son mayores por la dificultad de controlar el B en estado semifundido. Simulando el proceso de depósito de las multicapas es posible determinar la caída del ritmo de evaporación con el tiempo y a partir de ella calcular la variación del ritmo de depósito con el espesor de C depositado, como se muestra en la Figura 4.15.

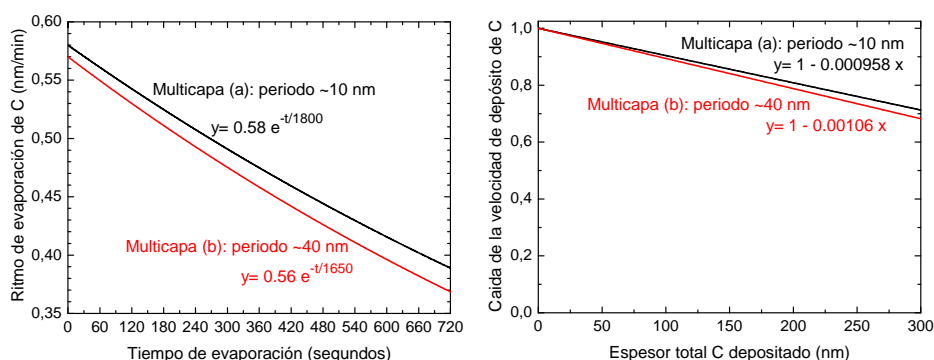


Figura 4.15. (Izquierda) Ritmo de depósito de C en función del tiempo para las dos multicapas BN/C presentadas anteriormente. (Derecha) Caída de la velocidad de depósito en función del espesor de C depositado.

Los resultados obtenidos para las dos multicapas son similares y nos permiten conocer la velocidad de depósito inicial a partir de la velocidad de depósito promedio para una capa de carbono gruesa.

Una forma de conocer el espesor real de capas muy finas sobre sustratos transparentes es a partir de la medida de su transmitancia óptica en el visible ya que cada capa de grafeno absorbe una pequeña fracción de la luz incidente ($\pi\alpha=2.29\%$, siendo α la constante de estructura fina) [67–69].

La Ley de Beer-Lambert, Ecuación 4.2, relaciona la intensidad de luz entrante en un medio con la intensidad saliente después de que en dicho medio se produzca una absorción

$$I = I_0 \cdot e^{-\beta \cdot d} \quad (4.2)$$

donde I e I_0 son las intensidades saliente y entrante respectivamente, β el coeficiente de absorción lineal y d el espesor de la capa.

Sabiendo que el espesor de una monocapa de grafeno es 0.335 nm y que dicha capa absorbe un 2.29 % de la luz incidente, el coeficiente de absorción toma un valor $\beta=0.0695 \text{ nm}^{-1}$.

Una vez conocido dicho parámetro, a partir de la transmitancia de las muestras podemos determinar el espesor de las capas G, suponiendo que el apilamiento entre las mismas es de tipo Bernal.

En la Figura 4.16 está representado el espectro UV-vis-NIR de varias muestras crecidas a distintas temperaturas, entre 800 °C y 1000 °C, sobre cuarzo. El valor de la transmitancia se suele seleccionar para un valor de longitud de onda de 550 nm, considerándose como la posición central del espectro visible. A esa longitud de onda, la muestra crecida a 1100 °C tiene una transmitancia de 93.4%, que corresponde a tres monocapas de grafeno aproximadamente.

A excepción de la muestra crecida a 800 °C, el resto de ellas muestran una fuerte absorción en ~270 nm correspondiente a las transiciones intrabanda $\pi-\pi^*$ en el punto M de la PZB [13], lo que verifica el carácter gráfico de las muestras.

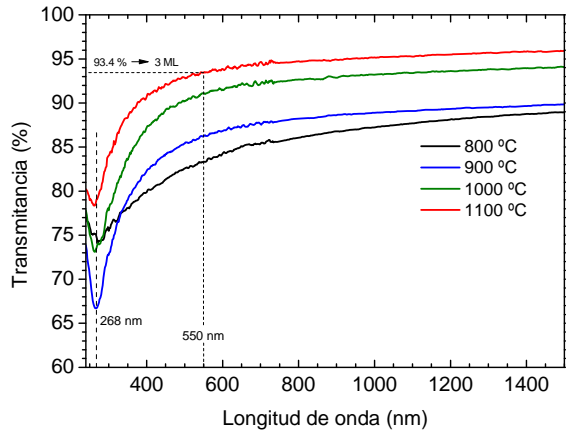


Figura 4.16. Espectros UV-vis-NIR para depósitos de carbono sobre cuarzo a distinta temperatura del sustrato.

Exceptuando la temperatura, el resto de condiciones de crecimiento son iguales por lo que la variación de la transmitancia a 550 nm indica diferentes espesores. La tendencia descrita en la Figura 4.17 muestra una disminución en el espesor a medida que la temperatura del sustrato es mayor lo que sugiere un efecto del coeficiente de pegado, que se discutirá más adelante en detalle. Los valores de transmitancia obtenidos indican que las muestras crecidas entre 800-1100 °C tienen un espesor entre 3 y 6 monocapas de grafeno.

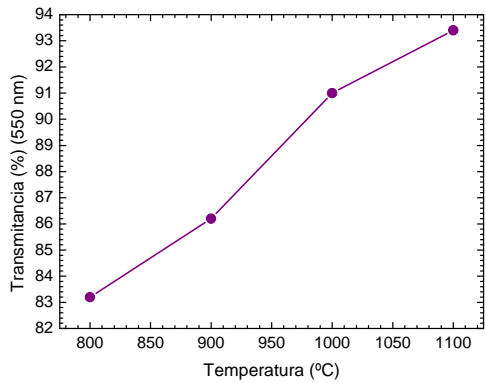


Figura 4.17. Transmitancia a $\lambda=550$ nm para distintas temperaturas.

Otro parámetro fundamental para entender el crecimiento mediante evaporación de capas muy delgadas de carbono es el coeficiente de pegado del carbono evaporado, es decir, la fracción de átomos de C que quedan adsorbidos a la superficie, comparado con el número total de átomos que llegan. Aunque la determinación del coeficiente de pegado de gases en superficies es un tipo de estudio habitual en Ciencia de Superficies, no hay estudios para el caso de un flujo de átomos evaporado y solamente unos pocos trabajos sobre el pegado de iones de carbono C^+ . En el estudio del crecimiento de capas de carbono hay bastantes trabajos sobre el pegado de moléculas de hidrocarburos, con valores típicos de coeficientes de pegado del orden de 10^{-3} - 10^{-5} , aunque depende mucho de las energías traslacionales y vibracionales de las moléculas [70], de la naturaleza hidrogenada o no de la capa de carbono en formación [71] o del número de radicales libres en la superficie, que pueden activarse mediante tratamientos superficiales [72]. Con respecto al pegado de iones de C^+ , uno de los estudios más completos considera iones entre 5 y 300 eV incidiendo sobre una superficie de Ni(111) y observa una disminución del coeficiente de pegado con la energía desde valores de 0.9 a 0.3 [73]. Sin embargo, el pegado es reactivo ya que el C no se adsorbe sino que reacciona formando carburos. Otros estudios similares reportan valores más bajos del coeficiente de pegado, entre 0.2-0.3 a energías de 150 eV [74]. En cualquier caso, no hay estudios detallados sobre el coeficiente de pegado de átomos de C evaporados, aunque un trabajo previo indica que el pegado de átomos de carbono ha de ser menor de 0.5 porque cuando tiene lugar el codepósito en presencia de un flujo pequeño de B, el pegado de C se duplica por un efecto sinérgico [75].

Para determinar el coeficiente de pegado de un flujo de átomos de carbono evaporados térmicamente, y por tanto con energía $kT \sim 0.2$ eV, compararemos el espesor depositado en un punto en la vertical del evaporador con la masa perdida en el crisol de carbono. En la geometría del proceso de evaporación, el volumen de evaporante se expande como una esfera tangente al punto de evaporación hasta llegar al sustrato, por lo que por conservación del volumen evaporado, y por tanto de la masa evaporada, el espesor de la capa será $e = \alpha m / (4\pi\rho r^2)$, siendo α el coeficiente de pegado, m la masa evaporada, ρ la densidad del carbono y r la mitad de la distancia evaporador-sustrato. La Figura 4.18 muestra la relación experimental entre espesor y masa evaporada para distintas capas de carbono, crecidas sobre distintos sustratos y a temperaturas variadas entre ambiente y 1000 °C.

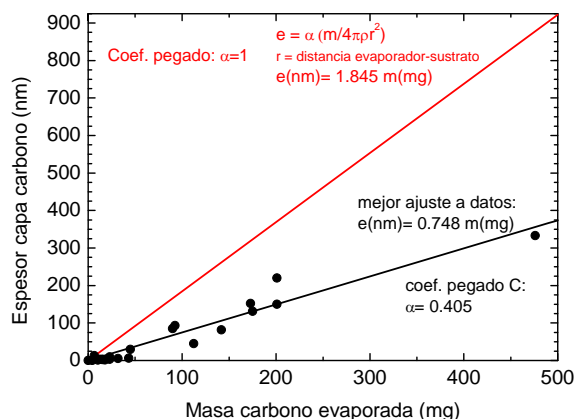


Figura 4.18. Relación entre espesor y masa evaporada para distintas capas de carbono, incluyendo carbono amorfo, grafito nanocristalino y unas pocas capas de grafeno.

El comportamiento global se corresponde con un coeficiente de pegado promedio de 0.4. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la naturaleza de las capas consideradas varía desde carbono amorfo, grafito nanocristalino grueso y unas pocas capas de grafeno de calidad intermedia. Además, se han

considerado espesores gruesos de hasta 300 nm, en los que el coeficiente de pegado dominante es el de carbono sobre una capa de carbono.

Para distinguir la influencia del sustrato y del tipo de carbono crecido, se han representado en la Figura 4.19 los dos casos extremos: el crecimiento a temperatura ambiente de carbono amorfo, por tanto con muchos enlaces libres disponibles en la superficie, y el crecimiento a alta temperatura (900-1000 °C) de capas muy finas sobre SiO₂ (sílice y cuarzo) con estructura de grafeno de calidad intermedia.

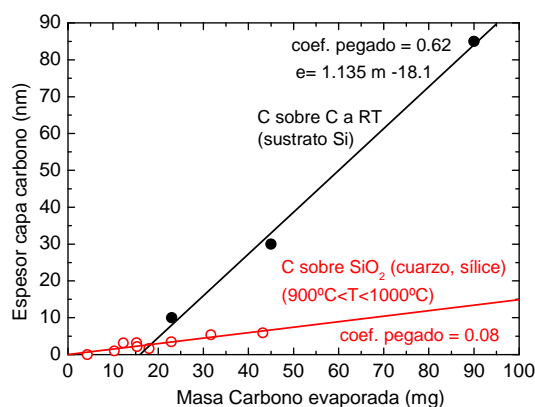


Figura 4.19. Relación espesor frente a masa evaporada para capas gruesas de carbono amorfo y capas muy finas de grafeno/grafito sobre SiO₂.

Se observa que el coeficiente de pegado sobre SiO₂ es muy bajo, de 0.08, y que este valor se mantiene aproximadamente para el crecimiento de varias capas de G, es decir, que el pegado de carbono sobre grafeno es también bajo, del mismo orden que sobre la sílice. Por el contrario, para las capas de carbono amorfo el coeficiente de pegado es mucho mayor, de 0.62, lo que se explica por la alta densidad de enlaces libres en su superficie. Sin embargo, el ajuste lineal de estos puntos no pasa por el origen, indicando que hay una etapa con un coeficiente de pegado bajo hasta completarse la

primera capa continua de carbono sobre el sustrato de Si. Aunque no tenemos puntos detallados de esa primera etapa, el punto de corte de los dos ajustes lineales en un espesor de ~ 1 nm, cercano a la formación de una capa continua de carbono, sugiere que el coeficiente de pegado de carbono sobre Si a temperatura ambiente debe de ser del mismo orden que sobre sílice.

Para extender el estudio del coeficiente de pegado inicial a otros materiales se han realizado evaporaciones de muy poco carbono sobre varios sustratos al mismo tiempo, de los cuales uno es de sílice, a alta temperatura (1000 °C). De este modo se obtienen capas G de calidad intermedia y espesores de ~ 1 nm. Aunque el flujo incidente de átomos de carbono es el mismo para todos los sustratos, el espesor obtenido varía. El espesor en todos los casos es muy pequeño, por lo que no puede medirse por perfilometría, pero sí por la atenuación UV-vis sobre los sustratos transparentes. Para poder comparar sustratos transparentes y opacos se ha comparado la señal Raman, que en todos los casos tiene un aspecto similar, pero con distinta intensidad como veremos en la sección 4.3.4. Suponiendo una relación lineal entre la intensidad del pico G y el espesor de la capa, que se demostrará válida más adelante, se obtienen los valores del coeficiente de pegado que se muestran en la Tabla 4.2.

El estudio del coeficiente de pegado no ha sido exhaustivo, y se basa en observaciones realizadas durante el depósito de nuestras capas G. Por ello los valores numéricos han de considerarse como estimativos ya que es difícil definir las barras de error para los valores indicados. En cualquier caso, algunos resultados significativos son el valor similar del coeficiente de pegado de ~ 0.6 para C sobre h-BN y sobre carbono amorfo, el valor de

~ 0.1 para distintas formas de SiO_2 (sílice y cuarzo) y la gran diferencia entre el coeficiente de pegado sobre $\text{Ni}(111)$ y $\text{Ni}(100)$.

Sustrato	Coef. pegado
Sílice	0.08
SiO_2/Si	0.08
Cuarzo	0.1
$\text{Ni}(111)/\text{SiO}_2/\text{Si}$	0.12
$\text{Ni}(100)/\text{SiO}_2/\text{Si}$	0.01
$\text{Cu}(111)/\text{SiO}_2/\text{Si}$	0.18
BN/Si	0.63

Tabla 4.2. Coeficiente de pegado del carbono sobre diferentes sustratos a $T=1000^\circ\text{C}$.

4.3.2. Preparación de sustratos

En este trabajo, la evaporación directa de carbono se ha realizado sobre distintos sustratos. En unos casos, se utilizó directamente la oblea comercial (tras el proceso de limpieza correspondiente), como en el $\text{Si}(100)$ o en el cuarzo, pero en otros ha sido necesario la preparación del sustrato previo al depósito. A continuación se detallan las condiciones empleadas para la fabricación de dichos sustratos.

a) $\text{Si}(100)$

Los primeros ensayos de evaporación directa de C se realizaron sobre sustratos de $\text{Si}(100)$. Sin embargo, la interacción de carbono con silicio a muy altas temperaturas da lugar a la formación de carburos [76] que dificultan la formación de las capas. En la Figura 4.20 se muestran imágenes SEM y AFM de una muestra de carbono depositada a 1000°C sobre un sustrato de $\text{Si}(100)$. La superficie se vuelve muy rugosa ($\text{RMS} \sim 40\text{ nm}$) como consecuencia del crecimiento de SiC en lugar de la formación directa

de grafeno sobre el sustrato (ver Figura 4.20a). Si estudiamos en detalle una determinada región como la ilustrada en la Figura 4.20b, la rugosidad es de ~ 7 nm, y la morfología de la capa es granular, presentando una fuerte dispersión en cuanto al tamaño de grano aunque de tamaño medio ~ 36 nm.

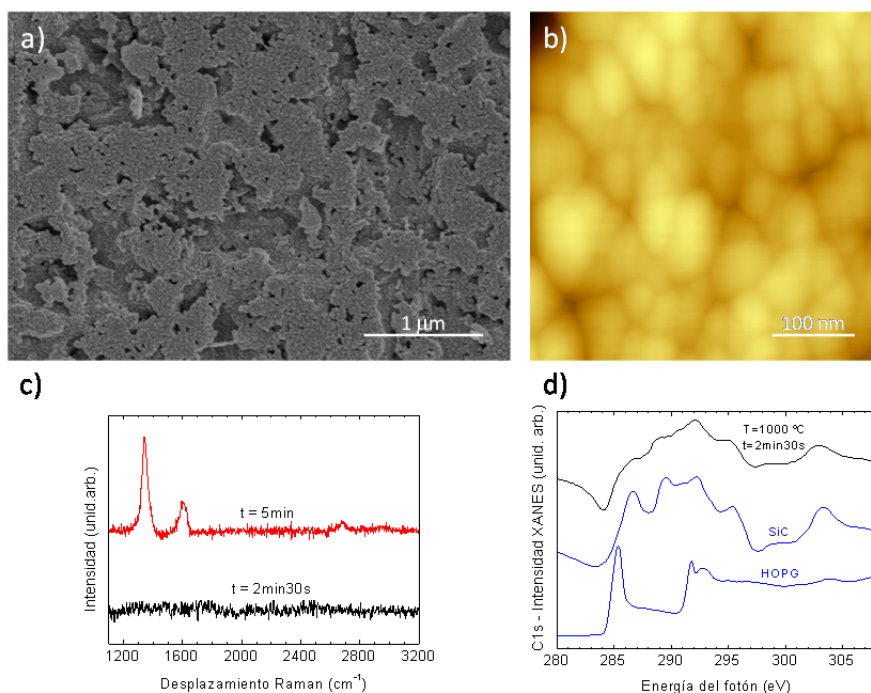


Figura 4.20. Imágenes (a) SEM y (b) AFM de una muestra de carbono sobre Si(100) a $T=1000$ °C y 2.5 min de depósito. (c) Espectros Raman de las muestras para diferentes tiempos de depósito, 2.5 min y 5 min y (d) Espectro XANES de la región C(1s) para la muestra de menor tiempo de depósito (2.5 min) y espectros de referencia de HOPG y SiC.

No obstante, se sabe que la formación de una lámina inicial de SiC consigue estabilizar la superficie, permitiendo el crecimiento posterior de grafito ordenado [76]. La Figura 4.20c muestra este fenómeno. En ella están representados los espectros Raman de depósitos carbono sobre Si(100) a 1000 °C para dos tiempos distintos. Para 5 min se observan las bandas correspondientes a un grafito nanocristalino, mientras que si reducimos el

tiempo a la mitad, 2.5 min, no da tiempo suficiente para la formación de la capa de carbono. Medidas XANES de la región C(1s) sobre esta última muestra, Figura 4.20d confirman la presencia de SiC.

Para evitar la formación de SiC y conseguir el crecimiento de carbono directamente sobre el sustrato, pasamos a utilizar SiO₂, el cual es inerte frente al C para las temperaturas estudiadas.

b) SiO₂/Si(100)

Se han preparado óxidos térmicos de unos 500 nm de espesor sobre obleas de Si(100). El calentamiento tuvo lugar en un horno de mufla, bajo una atmósfera rica en oxígeno a una temperatura de 1100 °C durante 6 h [77]. Para comprobar el espesor de óxido resultante se realizaron perfiles de composición en profundidad mediante GDOES mostrando un espesor de 450 nm aproximadamente, según se muestra en la Figura 4.21.

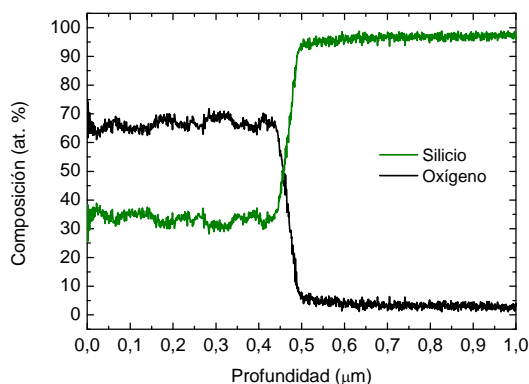


Figura 4.21. Perfil de composición en profundidad realizado por GDOES para conocer la cantidad de óxido crecido sobre las obleas de Si(100).

c) Ni y Cu sobre SiO₂/Si(100)

Otros sustratos empleados fueron metales como el níquel o el cobre en forma de lámina delgada. Ambos sustratos se prepararon mediante la

evaporación del metal correspondiente sobre el SiO_2/Si anteriormente descrito. De esta forma se obtuvieron obleas de $\text{Ni}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ y de $\text{Cu}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ donde el espesor de la capa de metal es 150 nm y 1 μm respectivamente. Los valores distintos de los espesores no surgen de forma intencionada, sino de una calibración insuficiente de los ritmos de evaporación para los metales. Al igual que para el caso de la capa de SiO_2 el espesor de la capa de metal evaporado se determinó a partir de los perfiles GDOES correspondientes, mostrados en la Figura 4.22.

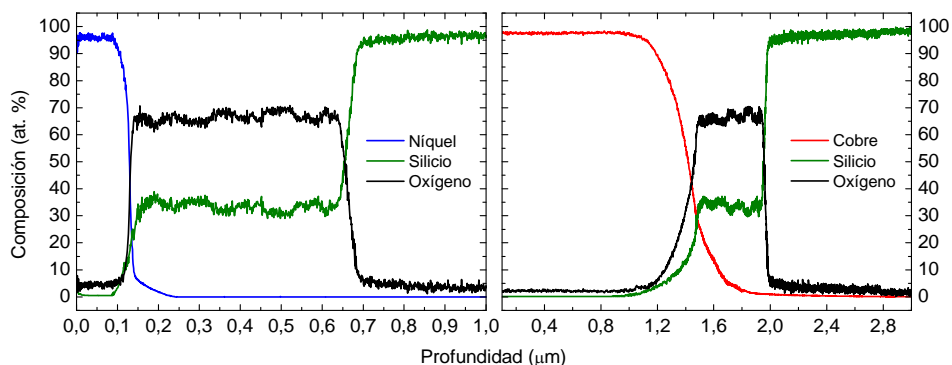


Figura 4.22. Perfiles de composición por GDOES de los sustratos $\text{Ni}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (izquierda) y $\text{Cu}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (derecha).

Dichos sustratos fueron sometidos a altas temperaturas en alto vacío para observar su comportamiento en las condiciones de crecimiento de las capas G sobre ellos. Morfológicamente se caracterizaron por microscopía SEM mientras que para conocer su orientación preferente se analizaron por difracción de rayos X. Ambos estudios se muestran en las Figuras 4.23 y 4.24.

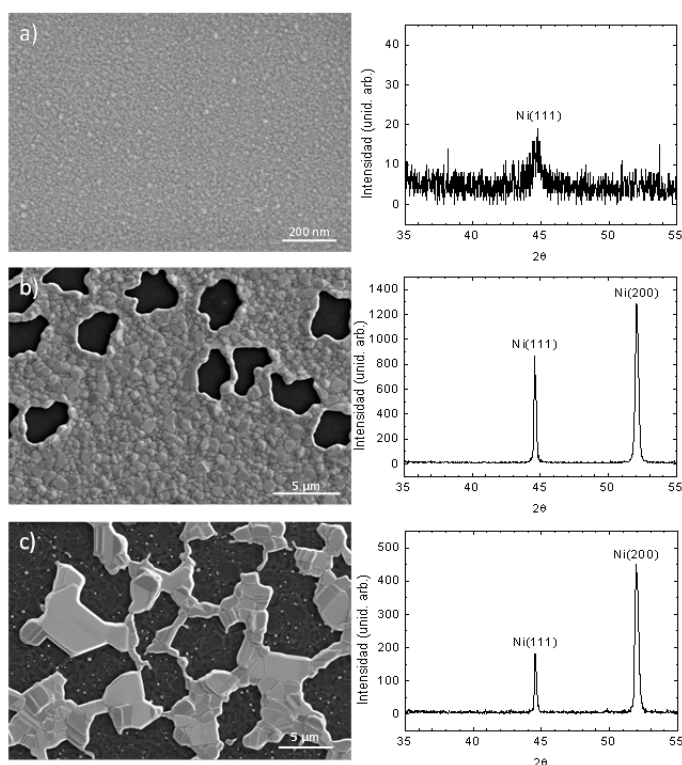


Figura 4.23. Imágenes SEM de los sustratos Ni/SiO₂/Si a temperatura ambiente (a) y tras recocidos de 5 min a (b) 700 °C y (c) 1000 °C. A la derecha aparecen los difractogramas correspondientes de cada imagen.

La evaporación de níquel sin calentamiento del sustrato en nuestro sistema experimental da lugar a capas muy poco cristalinas, con cierta textura (111) y formadas por granos de unos 10-15 nm de diámetro (Figura 4.23a). Al calentar la estructura Ni/SiO₂/Si a más de 500 °C la capa de Ni cristaliza formando terrazas (111) de forma entre hexagonal y triangular. A 700 °C se abren agujeros en la capa de Ni que dejan expuesta la capa inferior de SiO₂, mientras que los granos cristalinos de Ni(111) aumentan de tamaño hasta una dimensión lateral entre 0.1 y 1 μm (Figura 4.23b). Para temperaturas superiores (entre 700 y 1000 °C), las zonas expuestas de SiO₂ llegan a ser la superficie dominante (entre 50-70%). Mientras tanto tiene lugar una

recristalización del Ni, con mezcla de granos (111) y (100), que crecen en tamaño hasta 1-5 μm de dimensión lateral (Figura 4.23c).

Los cambios en las orientaciones cristalográficas que tienen lugar durante los recocidos están asociados a las tensiones internas del material. La temperatura facilita el movimiento de los átomos que terminan adquiriendo aquella configuración que sea energéticamente más favorable. Se encuentra reportado en la bibliografía [78] que una orientación preferente (111) corresponde a un mayor estrés compresivo mientras que la (100) se adopta cuando el estrés dominante es tensil.

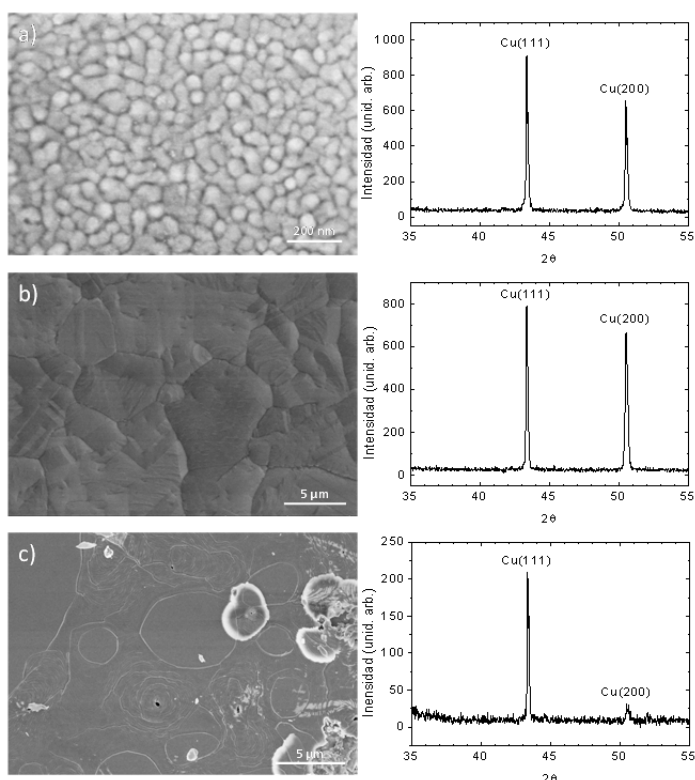


Figura 4.24. Imágenes SEM de los sustratos Cu/SiO₂/Si a temperatura ambiente (a) y tras recocidos de 5 min a (b) 700 °C y (c) 1000 °C. A la derecha aparecen los difractogramas correspondientes de cada imagen.

La evolución del tamaño de grano con la temperatura para ambos metales está representada en la Figura 4.25.

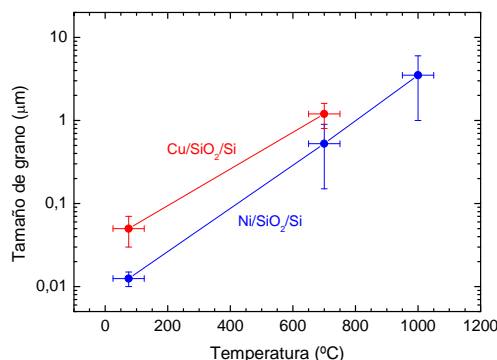


Figura 4.25. Evolución del tamaño de grano con la temperatura para níquel (azul) y cobre (rojo).

d) h-BN/Si(100)

Siguiendo el estudio realizado en el capítulo anterior, se han empleado capas de h-BN para el crecimiento de las capas G. Puesto que las condiciones de crecimiento determinan la orientación de los planos basales del nitruro de boro, se han elegido aquellas muestras que tienen sus planos basales preferentemente orientados perpendicular y horizontalmente al sustrato. De esta forma se quiere conocer cuál ofrece mejores resultados.

4.3.3. Capas de grafito por evaporación de carbono

Antes del estudio de las capas G se quiere comparar la respuesta Raman que dan muestras de carbono de espesor ~ 100 nm, crecidas en el laboratorio bajo distintas condiciones de depósito. En todos los casos las muestras fueron depositadas sobre SiO₂/Si.

En la Figura 4.26 se muestran los espectros correspondientes a dichas muestras y el de una referencia de HOPG.

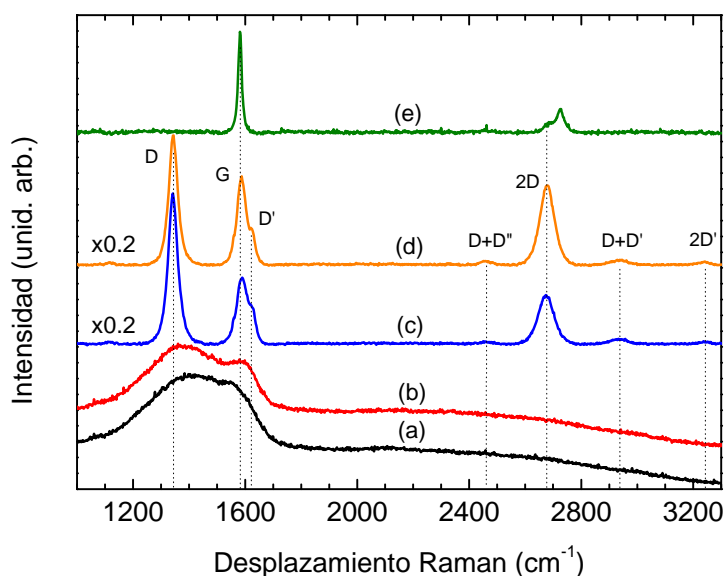


Figura 4.26. (a) Carbono evaporado (~ 100 nm) sobre SiO_2/Si a temperatura ambiente. (b) Muestra crecida bajo las mismas condiciones que en el caso (a) pero tras someterse a un recocido a 1000°C . (c) y (d) Carbono evaporado (~ 100 nm) sobre SiO_2/Si a 700°C y 1000°C respectivamente. (e) Referencia de HOPG.

Según el grado de grafitización que tenga la muestra, las bandas del espectro Raman cambian en intensidad, anchura y posición.

La evaporación de carbono mediante haz de electrones sin aporte de calor al sustrato y a una presión de 1×10^{-4} mbar da lugar a la formación de capas de carbono amorfo (a-C). El espectro Raman correspondiente, Figura 4.26a, muestra una única banda ancha y asimétrica resultado del solapamiento entre las bandas D y G.

Posteriormente se realizó un recocido durante 5 horas sobre esta misma muestra en una atmósfera de argón y presión 1×10^{-4} mbar. El calentamiento se realizó mediante el uso de un horno calefactor y la temperatura utilizada fue 1000°C . Con este proceso se pretendía estudiar posibles cambios en el ordenamiento cristalino del material. Sin embargo, el espectro Raman de la muestra tras este tratamiento apenas se ve modificado respecto al anterior,

distinguiéndose ligeramente mejor la presencia de las dos bandas dentro del solapamiento. La modificación de la estructura a-C hacia una fase gráfica ordenada ha sido investigada en numerosas ocasiones utilizando para ello diferentes mecanismos: recocidos [58,79,80], irradiación con iones [81] y electrones [82] o pulsos láser [83]. En todos los casos las temperaturas alcanzadas para observar la transición de fase fueron superiores a las que pueden alcanzar nuestros hornos calefactores. No obstante, estudios realizados por XANES sí que muestran cambios superficiales en las muestras a partir de 500 °C [84].

El siguiente paso fue evaporar carbono directamente sobre el sustrato calentado a una determinada temperatura, 700 °C y 1000 °C, manteniendo el resto de las condiciones de evaporación. En este caso los espectros Raman de las capas obtenidas, Figura 4.26c-d, muestran un claro carácter gráfico, donde el rasgo principal es la aparición de la banda 2D. Sin embargo, esta banda presenta una única componente a diferencia de la correspondiente al HOPG donde aparece desdoblada de forma asimétrica. Como ya comentamos anteriormente, la banda 2D evoluciona en función del número de capas de grafeno debido a los cambios en la estructura electrónica. Para una monocapa el pico se ajusta perfectamente a una función lorentzina. Para dos monocapas la banda corresponde a la contribución de cuatro bandas, mientras que para tres y más capas está formada por dos contribuciones que dan lugar a una banda resultante asimétrica. Se sabe que determinadas orientaciones en los apilamientos gráficos dan lugar a que la banda 2D presente una única componente a pesar de tener varias capas apiladas [85]. En particular, el pico 2D del grafito turbostrático está formado por una única banda pero de anchura aproximadamente el doble

que el caso de una monocapa de grafeno [86]. Los valores de FWHM para las muestras crecidas a 700 °C y 1000 °C son 66 cm⁻¹ y 60 cm⁻¹ respectivamente, mientras que en grafeno monocapa dicho valor es ~25 cm⁻¹, por lo que la formación de estructura turbostrática explica las observaciones.

Por su parte, las bandas D y G aparecen definidas tras haber disminuido ambas su anchura. A pesar del carácter grafitico de las muestras, la intensidad de la banda D indica un alto contenido de defectos, seguramente asociado a un crecimiento en dominios de pequeño tamaño. Esta intensidad es menor para la muestra de mayor temperatura al igual que sucede con la banda D' que aparece solapada en la banda G a energías mayores. Otras bandas que se aprecian, ya descritas en el apartado 4.1.4, son D+D'' y D+D' centradas a ~2450 cm⁻¹ y ~2935 cm⁻¹ respectivamente.

Según estos resultados, una vez que la capa de carbono ha sido formada resulta muy complicado que por vía térmica consiga ordenarse, al menos para temperaturas inferiores o iguales a 1000 °C, mientras que si durante la llegada de los átomos a la superficie éstos aumentan su movilidad gracias a la energía térmica transferida, se consigue un ordenamiento grafitico.

4.3.4. Capas de grafeno/grafito (capas G) por evaporación de carbono

Los primeros trabajos relacionados con grafeno a partir de la evaporación de carbono fueron publicados en 2008 por Loginova *et al.* quienes centraron sus estudios en la nucleación y crecimiento de grafeno sobre superficies metálicas [87]. Un año más tarde, Al-Terminy *et al.* demostraba la posibilidad de crecer grafeno mediante la evaporación de carbono [88] mientras que en ese mismo año Hackley *et al.* obtenía capas

gráficas de bajo espesor a partir de la evaporación por haz de electrones sobre barras de grafito [89]. Aunque ninguno de estos trabajos iniciales mostraba crecimiento de grafeno de alta calidad, numerosos trabajos han sucedido a éstos mejorando considerablemente la calidad de las muestras. Algunos de estos trabajos recientes se discutirán en esta sección junto con nuestros resultados. En este sentido nuestro objetivo se ha centrado en el crecimiento de capas G de alta calidad y espesor controlado con la intención de implementarlas en futuras heteroestructuras grafeno/h-BN.

En primer lugar vamos a estudiar la morfología de las capas por microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerzas atómicas. Las imágenes SEM fueron adquiridas con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo trabajando a energías entre 0.8 y 8 keV y usando tres tipos de detectores: secundarios, retrodispersados y con detección a bajo ángulo. También se realizaron medidas por EDX para el estudio de la composición en distintas regiones de las muestras.

a) Capas G sobre SiO₂/Si

Las medidas SEM sobre las capas depositadas en SiO₂/Si no dan ningún contraste incluso en aumentos x100k, mostrando una superficie plana. Por este motivo se recurrió al AFM como herramienta para conocer su morfología. En la Figura 4.27 se observa una superficie granulada con un tamaño de grano de unos ~19 nm y una rugosidad ~1.1 nm lo que explica la falta de contraste observada por SEM.

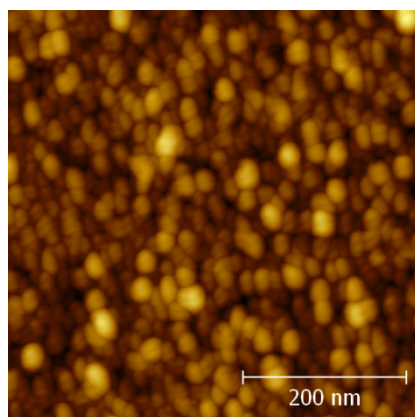


Figura 4.27. Imagen AFM de G/SiO₂/Si

b) Capas G sobre Ni(150 nm)/SiO₂(450 nm)/Si

La Figura 4.28 contiene la imagen SEM y los espectros EDX de una muestra Ni/SiO₂/Si calentada a 700 °C en la que se ha hecho el depósito de carbono equivalente a un espesor de 1 nm. Se observa claramente que las zonas oscuras corresponden a agujeros en la capa de Ni que dejan expuesta la capa de SiO₂ (espectro b). La superficie más extensa y brillante corresponde a la capa de Ni recubierta por G (espectro a). Las imágenes inferiores se obtuvieron con electrones secundarios tras irradiar a 8 keV, por lo que no dan información superficial y muestran los granos de Ni. Las imágenes superiores corresponden a detección de electrones de bajo ángulo, por tanto mucho más superficiales y muestran los pliegues de la capa de carbono, que aparece semitransparente en la imagen, sobre los granos de Ni que aparecen al fondo. En los paneles de la derecha se muestra una vista ampliada de una zona de grafeno sobre Ni donde se ve claramente este comportamiento. Esta morfología con pliegues de la capa G ya ha sido observada en otros trabajos [90] aunque en ese caso la densidad de arrugas era mucho mayor. En las imágenes ampliadas se observa claramente que las

zonas de la capa G sin pliegues tienen una dimensión de aproximadamente $2 \times 3 \mu\text{m}^2$, mucho mayor que los granos de Ni.

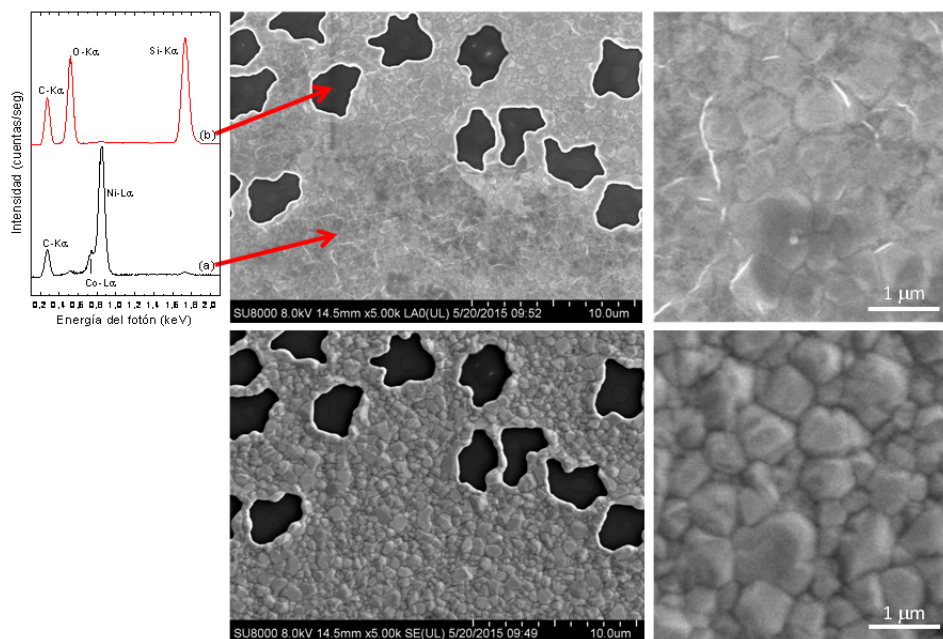


Figura 4.28. Imágenes SEM de una capa G sobre Ni/SiO₂/Si correspondientes a la misma región de la muestra pero adquiridas con diferente detector: (superior) retrodispersados de bajo ángulo e (inferior) electrones secundarios. Se muestra una región ampliada de cada imagen en los paneles de la derecha. Además, se incluyen los espectros EDX correspondientes a distintas regiones de la muestra.

Comparando la señal de carbono en los espectros EDX de la capa de Ni y los agujeros, se observa que la intensidad de carbono es aproximadamente el doble sobre el SiO₂, lo que correspondería a un mayor coeficiente de pegado, en contradicción con lo mostrado en el apartado 4.3.1. La explicación para este hecho viene de la topografía de los agujeros, que se muestra de forma más detallada en la Figura 4.29. Se observa que los agujeros tienen una topografía compleja con aspecto de escalones en agujeros profundos. Esta morfología con muchos escalones puede explicar el aumento del coeficiente de pegado de carbono sobre SiO₂.

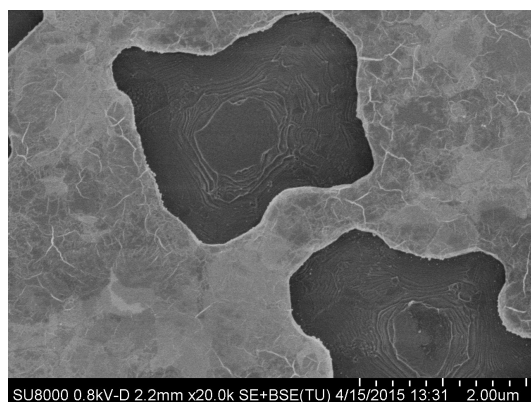


Figura 4.29. Imagen SEM donde se ve con detalle la morfología de los agujeros que deja la capa de níquel.

Por espectroscopía Raman se ha verificado que la capa G crecida sobre los granos de Ni corresponde a tres monocapas de grafeno, según se muestra en la Figura 4.30.

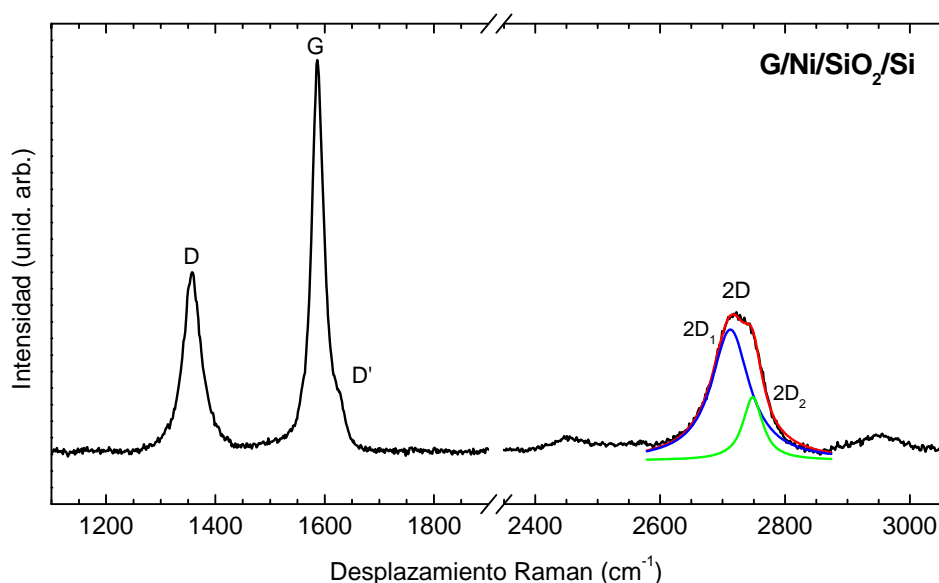


Figura 4.30. Espectro Raman de una capa G sobre Ni/SiO₂/Si obtenida a 700 °C.

El espectro Raman muestra un pico 2D ancho y con estructura que ha sido ajustado con dos funciones lorentzianas, 2D₁ y 2D₂. A partir de dicho ajuste

y de la forma de la banda podemos decir que la muestra corresponde a tres monocapas de grafeno [63]. Además, se observa un pico D menos intenso que el pico G, como corresponde a una muestra con pocos defectos y tamaño de dominio entre 14 y 28 nm. El ajuste detallado de este espectro se discutirá más adelante en la Tabla 4.5 en comparación con los de otras muestras.

Uno de los principales retos en la obtención de grafeno es reducir su temperatura de formación. La técnica con la que se han conseguido mejores resultados es CVD [91,92], quizás también debido a ser la técnica más estudiada.

En este sentido, la capa crecida a 700°C y mostrada anteriormente, tiene una buena calidad estructural para su baja temperatura de crecimiento. El crecimiento de capas G sobre Ni/SiO₂/Si a mayores temperaturas viene marcado por la reordenación de la capa de Ni de 150nm en islas tridimensionales con alturas de hasta 1 μm y dimensión lateral entre 1-5 μm. La Figura 4.31 contiene la imagen SEM y espectros EDX de una muestra Ni/SiO₂/Si que se calentó hasta 1000 °C para hacer el depósito de carbono equivalente a un espesor de 3 nm a alta temperatura. Se observan una serie de islas de Ni, algunas con forma redondeada (espectro a) y otras con una forma octogonal (espectro b) sobre un fondo plano de SiO₂ (espectro c), con las islas rodeadas de un halo más oscuro (espectro d) que el fondo plano. Según los espectros EDX, el fondo plano de SiO₂ está recubierto por una capa del carbono evaporado, mientras que el halo oscuro es simplemente óxido de Si sin la capa de C.

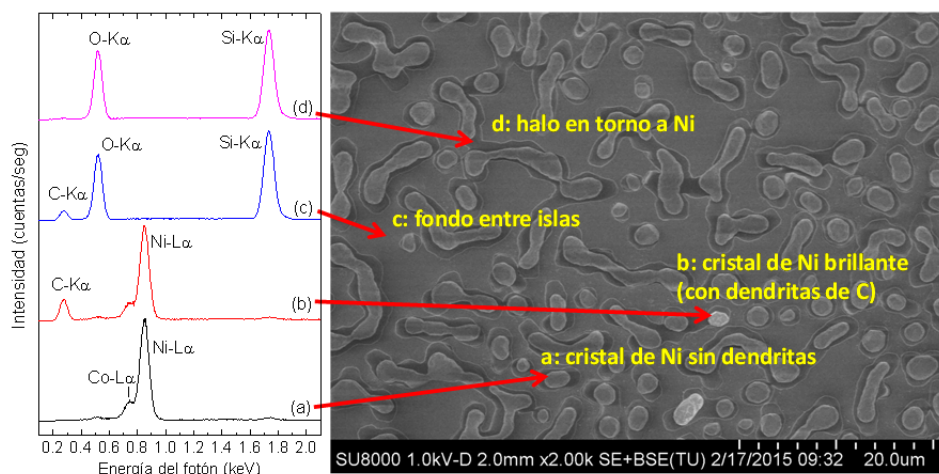


Figura 4.31. Imagen SEM de una muestra de Ni/SiO₂/Si calentada a 1000 °C para el crecimiento de una capa G sobre ella. Al lado están representados los espectros EDX correspondientes a distintas regiones de la muestra.

Con respecto a las islas de Ni, se observan unas pocas con aspecto brillante (espectro b) y que están recubiertas por una capa de carbono que crece formando unas dendritas siguiendo direcciones de crecimiento perpendiculares como correspondería a una superficie (100) y que se muestra en detalle en Figura 4.32. Este crecimiento dendrítico no puede corresponder a grafeno porque las direcciones de crecimiento nunca serían perpendiculares. Aunque no sabemos su estructura, podrían corresponder a algún carburo de níquel o incluso diamante sobre Ni. El resto de los granos de Ni aparecen más oscuros y no contienen carbono en su superficie según muestran los espectros EDX.

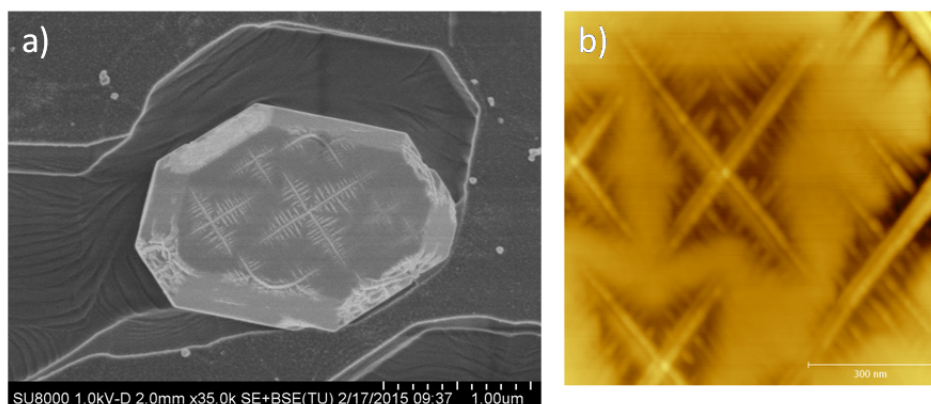


Figura 4.32. a) Imagen SEM de un grano de Ni sobre el cual se ha formado una dendrita de carbono. b) Imagen AFM de las dendritas sobre Ni.

c) Capas G sobre Cu(1 μm)/SiO₂(450 nm)/Si

Al igual que en el caso del Ni, se tomaron imágenes de una muestra de Cu/SiO₂/Si calentada a 700 °C donde se depositó una cantidad de carbono equivalente a 1 nm. En la imagen izquierda de la Figura 4.33 se observan granos Cu de grandes dimensiones, entre 5 y 25 μm , separados por grietas. Debido al calentamiento del sustrato en el proceso, los granos de Cu aumentan su tamaño tal y como vimos en la Figura 4.24. Estos granos están cubiertos por la capa de carbono depositada, la cual parece estar arrugada de forma similar a lo visto en el Ni pero con una densidad de pliegues mucho mayor (ver imagen derecha de Figura 4.33). Dentro de esta red de carbono, las regiones que están delimitadas por las arrugas tienen a su vez en la zona central pequeños pliegues que sugieren que en esos puntos se ha levantado la película G con respecto al sustrato de Cu.

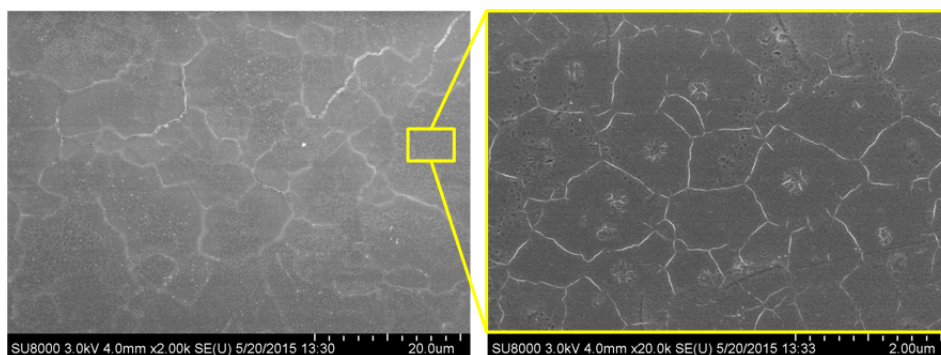


Figura 4.33. Imágenes SEM de una capa G sobre Cu/SiO₂/Si a distintos aumentos.

Los espectros Raman asociados a esta muestra (Figura 4.34) indican que la cantidad de carbono depositada sobre este sustrato es mayor que sobre el Ni, ya que se observa una intensa banda G comparada con la banda 2D. Además, la elevada intensidad en la banda D así como la gran anchura de las distintas bandas indican un alto contenido de defectos, seguramente debido al elevado número de arrugas en la capa de carbono.

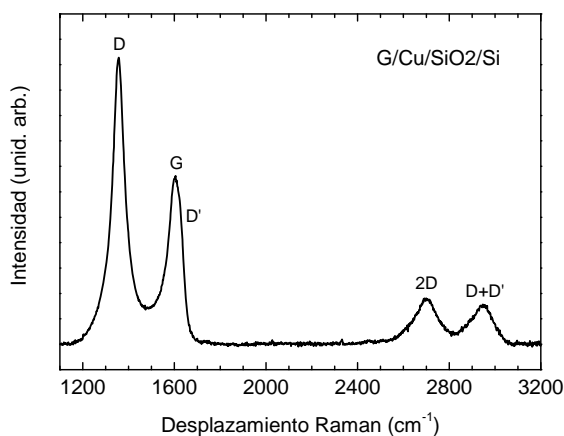


Figura 4.34. Espectro Raman de una capa G sobre Cu/SiO₂/Si obtenida a 700 °C.

A la vista de los resultados, el níquel parece ser mejor sustrato que el cobre para el crecimiento de capas G mediante técnicas tipo MBE. Puesto que ambas muestras corresponden a la misma evaporación, la cantidad de

carbono evaporada es la misma en los dos casos. Esto indica que el pegado de los átomos varía de un sustrato a otro como se mostraba en el Tabla 4.2, sobre todo entre granos Ni(100) y Cu(111). Es conocido que el Ni presenta una alta solubilidad y coeficiente de difusión para el carbono comparado con el Cu [93], lo que también podría explicar en parte la diferente cantidad de material presente sobre ambos sustratos.

d) Capas G sobre h-BN

El estudio de la morfología de las capas G sobre h-BN/Si se ha realizado con AFM ya que por SEM no se veía contraste. El sustrato h-BN utilizado corresponde a una muestra de nitruro de boro depositada a 700 °C y con iones de nitrógeno de 50 eV. En estas condiciones el nitruro de boro crece con los planos basales preferentemente paralelos a la superficie. La Figura 4.35 muestra las imágenes AFM de una capa de h-BN/Si que se calentó hasta 1000 °C para depositar posteriormente 1 nm nominal de carbono. La Figura 4.35a es el h-BN sin presencia de carbono, medido en una zona que estaba enmascarada frente al flujo de carbono, mientras que la Figura 4.35b corresponde a la región en la que se ha depositado grafeno sobre el nitruro de boro. El tamaño de grano en el h-BN es pequeño, ~9-10 nm, y redondeado, mientras que en el carbono depositado sobre h-BN la morfología cambia a un grano de mayor tamaño y con una forma no definida. Los granos parecen haberse unido apareciendo pequeñas terrazas. La rugosidad cuadrática media disminuye ligeramente con el depósito de carbono, siendo de 2.4 nm en el grafeno comparado con 2.6 nm en el h-BN, por lo que la capa de carbono parece recubrir la morfología del sustrato, suavizando ligeramente su rugosidad. La Figura 4.35c esquematiza

esta situación, mostrando cómo el tamaño de grano aumenta ligeramente mientras que la rugosidad disminuye.

En el gráfico adjunto (Figura 4.35d) están representadas las curvas de fuerza realizadas con AFM en cada una de las dos superficies. La pendiente es mayor en el caso de la región del carbono que en el h-BN confirmando cualitativamente una mayor dureza en la capa G que en el h-BN.

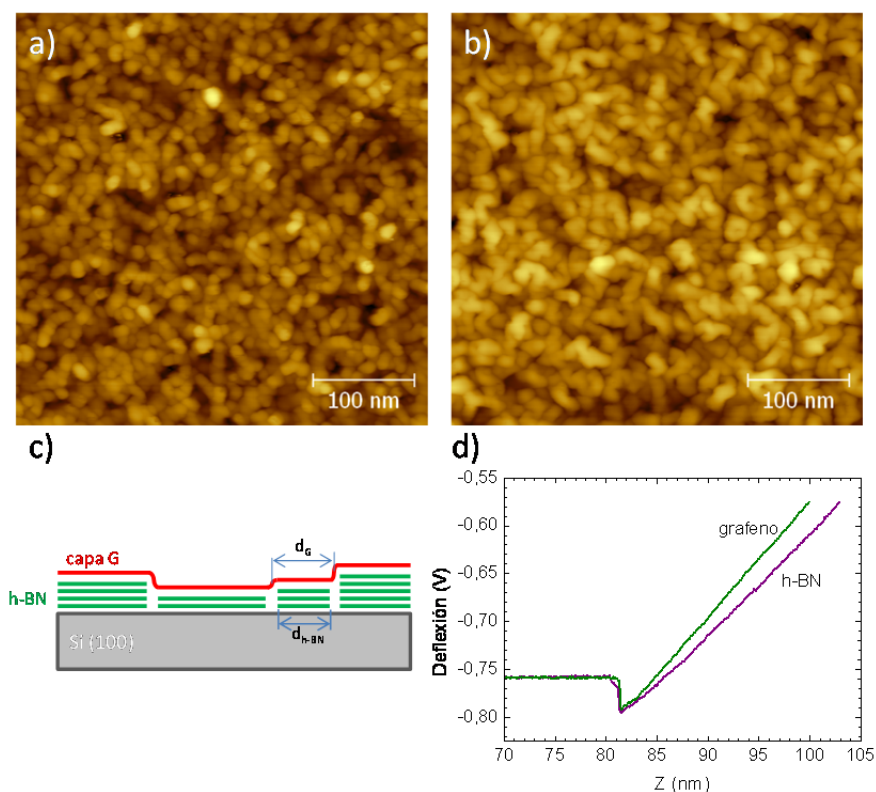


Figura 4.35. Imágenes AFM de (a) h-BN/Si y (b) G/h-BN/Si. (c) Esquema de crecimiento. (d) Curvas de fuerza correspondientes a las regiones (a) y (b).

4.3.5. Estudio comparativo de las capas G sobre distintos sustratos por espectroscopía XANES y Raman

Una vez estudiada la morfología de las capas y confirmada la formación de películas continuas sobre los sustratos, procedimos a

caracterizar estructuralmente las muestras mediante las espectroscopías XANES y Raman.

La Figura 4.36 muestra el espectro XANES del carbono de capas G obtenidas a distintas temperaturas y sobre distintos sustratos. Además, se incluye una referencia de HOPG para su comparación. En el panel de la izquierda se encuentran apilados los espectros de muestras crecidas sobre SiO_2/Si en el rango de temperaturas 800-1100 °C. Las características que se observan son las correspondientes a capas gráficas, un pico estrecho localizado a 285.4 eV correspondiente a la transición $1s \rightarrow \pi^*$ y en la región de estados σ^* C(1s), los picos σ_1^* (291.6 eV) y σ_2^* (292.6 eV). Hay que señalar que para todas las temperaturas llega a distinguirse el excitón σ^* , el cual se resuelve sólo en el caso de alto orden local y un tamaño de dominio de varios nanómetros. Por tanto, aunque en la muestra de carbono crecida sobre cuarzo a 800 °C no mostrara una acusada banda de absorción (Figura 4.16), por XANES sí que se identifica un correcto orden a corto alcance.

Por otro lado, en el intervalo 286.2 eV-291 eV se aprecian varios entornos posibles que están atribuidos a las resonancias $\pi^*(\text{C}=\text{O})$, $\sigma^*(\text{C}-\text{O})$ y $\sigma^*(\text{C}-\text{H})$ [94–96] como consecuencia de la presencia de defectos en la estructura, que han servido de puntos de oxidación e hidrogenación.

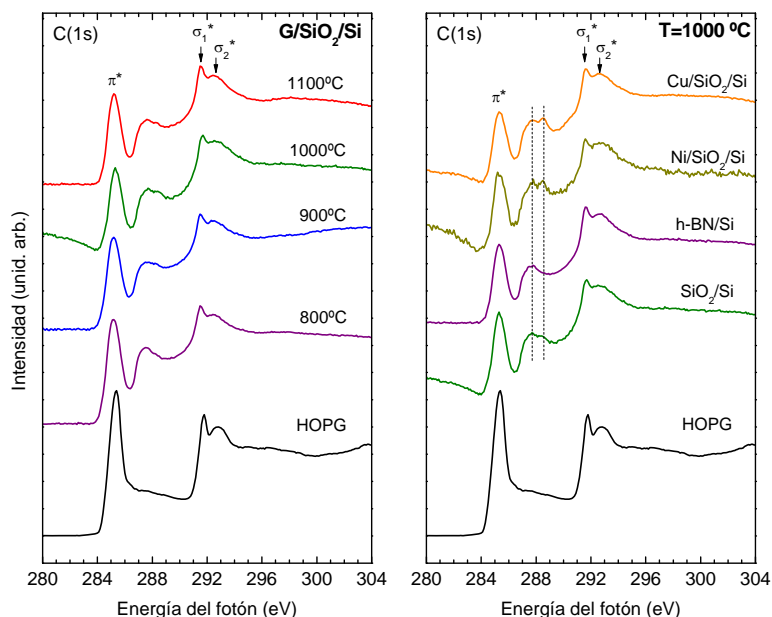


Figura 4.36. Izquierda. Espectros XANES de capas G sobre SiO_2/Si crecidas a distintas temperaturas. Derecha. Espectros XANES de capas G sobre distintos sustratos depositadas a 1000°C .

El panel de la derecha de la Figura 4.36 corresponde a muestras crecidas sobre distintos sustratos bajo las mismas condiciones de evaporación (tiempo y temperatura). No se observan cambios significativos en los espectros que indiquen diferencias estructurales entre las distintas muestras debidos a la utilización de uno u otro sustrato, salvo en la distribución de estados C-O, C=O y C-H. Se observa que en capas G sobre metales domina el pico a 288.5 eV comparado con el crecimiento de G sobre aislantes.

Las muestras también fueron estudiadas por espectroscopía Raman para tener un mayor conocimiento acerca de la calidad estructural de las capas G y estimar el número de capas depositadas.

En la Figura 4.37 quedan recogidos los espectros Raman correspondientes a capas crecidas a distintas temperaturas sobre SiO_2/Si . El tiempo de evaporación y la presión a la cual tiene lugar el proceso son iguales en todos los crecimientos, 5 min y 1×10^{-4} mbar respectivamente. Las bandas presentes en los espectros han sido ajustadas mediante funciones lorentzianas y los parámetros de dichas curvas se muestran en la Tabla 4.3. La anchura a mitad de máximo de las bandas se ha denotado en este caso con la letra griega Γ , la abreviatura *Pos* corresponde a la posición en la cual se encuentran centrados los picos e *I* es el área bajo la curvas que definen las bandas. La anchura a mitad de máximo da una medida del desorden estructural [97–99] mientras que el área bajo cada pico representa la probabilidad del proceso que da lugar a la aparición de la banda [49,99].

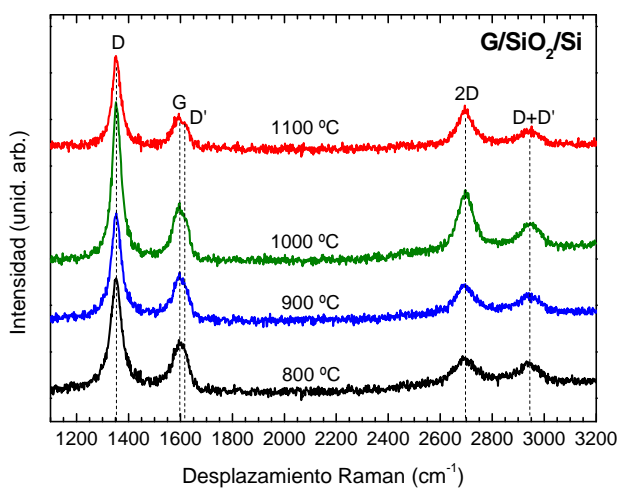


Figura 4.37. Espectros Raman de capas G sobre SiO_2/Si crecidas a distintas temperaturas.

Temperatura	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C
Γ_D (cm ⁻¹)	54	49	40	41
Γ_G (cm ⁻¹)	64	62	48	56
$\Gamma_{D'}$ (cm ⁻¹)	32	26	25	25
Γ_{2D} (cm ⁻¹)	123	98	69	77
Pos Γ_D (cm ⁻¹)	1352.2	1353.1	1354.1	1353.7
Pos Γ_G (cm ⁻¹)	1588.3	1592.5	1590.5	1590.0
Pos $\Gamma_{D'}$ (cm ⁻¹)	1615.9	1620.5	1621.9	1622.0
Pos Γ_{2D} (cm ⁻¹)	2694.3	2693.6	2696.7	2695.6
I_D/I_G	2.38	2.06	2.66	2.27
$I_D/I_{D'}$	8.7	15.7	10.8	13.0
$I_{D'}/I_G$	0.27	0.13	0.25	0.17
I_{2D}/I_G	1.17	1.31	1.66	1.70
L_a (nm) Ec.4.3	7.3	7.9	6.9	7.5
L_a (nm) Ec.4.4	2.3	2.2	2.4	2.4
L_a (nm) D	14.2	16.7	23.5	22.5
L_a (nm) G	10.6	11.0	15.3	12.4
L_a (nm) D'	18.1	22.9	24.1	24.1
L_a (nm) 2D	10.3	13.9	23.3	19.7
Media (nm)	13.3	16.1	21.6	19.7
Capas (I_{2D}/I_G)	6	6	3	3
Capas (UV-vis)	6-7	5-6	3-4	2-3

Tabla 4.3. Parámetros asociados a los espectros Raman de las capas G obtenidas a distintas temperaturas sobre SiO₂/Si.

En todas las muestras hay un alto contenido de defectos marcado por la presencia de una intensa banda D y una banda D' solapada con la banda G. Además, la anchura de las bandas es grande en todos los casos, lo que indica desorden estructural. Vimos en la sección 4.1.4 que la relación de intensidades I_D/I_G era inversamente proporcional al tamaño de dominio cristalino, L_a . Sin embargo, esta relación no se cumple cuando las muestras de carbono tienen muchos defectos como explicaremos a continuación.

En el año 2000 Ferrari y Robertson [47] definieron tres grados de desorden para muestras de carbono, desde grafito hasta carbono amorfo con alto contenido sp^3 . El denominado *orden 1* abarca muestras de grafito y grafito nanocristalino, el *orden 2* va desde grafito nanocristalino hasta carbono amorfo con bajo contenido sp^3 y el *orden 3* corresponde a carbonos amorfos de alto contenido sp^3 . Esta misma clasificación del desorden puede hacerse en muestras tipo grafeno [11].

La dependencia entre I_D/I_G y L_a establecida por Tuinstra y Koenig [46] solamente es válida para muestras que se encuentren en el *orden 1*. En un nanocristal, I_G es proporcional al área de la muestra donde incide el láser, por lo que escala con el área de los cristales ($\propto L_a^2$), mientras que I_D es proporcional a las fronteras de grano o bordes que haya en esa región por lo que escala como $\propto L_a$. La ratio de ambas intensidades da lugar a la relación $I_D/I_G \propto 1/L_a$.

Cuando el contenido de defectos es muy alto, la relación de Tuinstra y Koenig falla. Los *cluster* sp^2 se van haciendo más pequeños y los anillos hexagonales completos cada vez son menos y más distorsionados hasta que se finalmente se abren formando cadenas. La banda G está asociada al movimiento relativo de carbono sp^2 , por lo que I_G se mantiene más o menos constante con el desorden. Sin embargo, la pérdida de anillos sp^2 produce una disminución en I_D ya que la banda D es proporcional a los modos de respiración radiales de los anillos hexagonales. Este fenómeno hace que I_D disminuya con respecto a I_G a medida que el desorden es mayor, al contrario que la dependencia establecida por Tuinstra y Koenig.

A partir de los valores de I_D/I_G y Γ_G podemos determinar qué grado de desorden tienen nuestras muestras. Muestras correspondientes a *orden 1*

pueden tener el mismo valor de I_D/I_G que las de *orden 2* pero no el mismo Γ_G , siendo este mucho mayor en el segundo caso [100,101]. La transición entre el *orden 1* y *2* es normalmente observada a $I_D/I_G \cong 3$ para $\lambda=514$ nm, que corresponde a una distancia entre defectos $L_D \cong 2-5$ nm [101,102], Figura 4.38a.

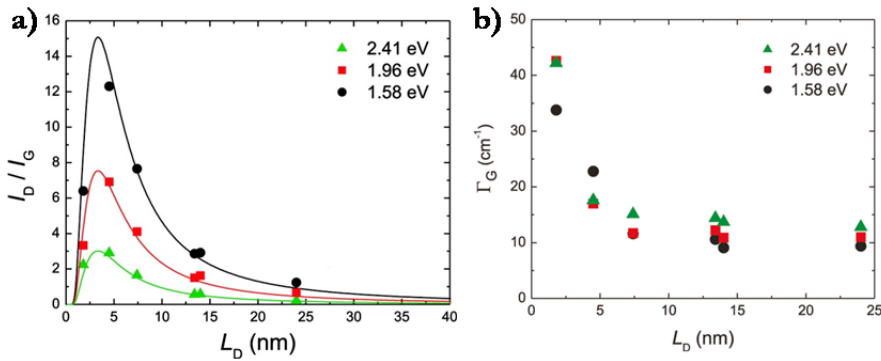


Figura 4.38. Relación I_D/I_G (a) y Γ_G (b) frente a L_D para distintas energías de excitación del láser. Imágenes tomadas de la referencia [101].

El valor de I_D aumenta con las contribuciones de los distintos defectos presentes en las muestras. Sin embargo, si la densidad de defectos es tan alta que la distancia media de los pares electrón-hueco se ve reducida hasta el punto que se produce la recombinación de los electrones antes de que éstos puedan ser dispersados por un fonón, entonces dichos defectos no contribuyen a I_D . Se ha estimado que dicha distancia es ~ 3.5 nm [11,101]. De esta forma para $L_D > 3.5$ nm nos encontraríamos en la región de *orden 1* donde $I_D/I_G \propto 1/L_D$ y para $L_D < 3.5$ nm en el *orden 2*, $I_D/I_G \propto L_D^2$.

En nuestras muestras los valores de Γ_G son altos, entre 48 y 64 cm⁻¹ mientras I_D/I_G se encuentra entre 2.1 y 2.7 . Estos valores indican que nos encontramos muy próximos al máximo representado en la Figura 4.38 por

lo que nuestras muestras estarían en el límite entre ambos órdenes, 1 y 2. Si nos centramos en el valor de Γ_G deberíamos encontrarnos en el orden 2. Sin embargo, en este orden es sabido que las bandas Raman de segundo orden no aparecen como picos bien definidos sino como una protuberancia modulada entre 2300 y 3200 cm^{-1} . Esto no ocurre en nuestros espectros Raman, donde tanto 2D como D+D' aparecen definidos aunque bastante anchos. Una forma de concretar exactamente en qué grado de desorden nos encontramos sería utilizando láseres con distinta energía de excitación. En carbonos desordenados la Pos(G) aumenta a medida que la longitud de onda del láser disminuye desde IR hasta ultravioleta [103]. Es decir, en orden 1 donde las muestras presentan anillos sp^2 la Pos(G) alcanza un valor máximo de 1600 cm^{-1} . Por el contrario, aquellas muestras que contienen cadenas sp^2 (carbono amorfo y DLC) el valor de Pos(G) continua aumentando y puede llegar a alcanzar los 1690 cm^{-1} para excitaciones de 229 nm [103].

Existen distintas expresiones para el cálculo de tamaño de dominio cristalino en función de en qué orden nos encontremos puesto que como hemos dicho anteriormente la dependencia entre I_D/I_G con L_a o L_D es distinta. Ajustando los valores que se muestran en la Figura 4.38a a dos curvas en función de la región de orden cristalino, tenemos las siguientes expresiones [101,102]:

En orden 1,

$$L_D^2(\text{nm}^2) = \frac{4.3 \cdot 10^3}{E_L^4(\text{eV}^4)} \left[\frac{I(D)}{I(G)} \right]^{-1} \quad (4.3)$$

mientras que en *orden 2*,

$$L_D^2(\text{nm}^2) = 5.4 \cdot 10^{-2} E_L^4(\text{eV}^4) \frac{I(D)}{I(G)} \quad (4.4)$$

En la Tabla 4.3 aparecen indicados los valores de L_D de nuestras capas G en función de si se han calculado con una u otra expresión.

Independientemente de la relación I_D/I_G , Cançado *et al.* [97] encontraron de forma empírica una dependencia lineal entre la anchura a mitad de máximo (Γ) de las bandas Raman y el valor de dominio cristalino (L_a) para una serie de muestras de *orden 1*, si bien las relaciones parecen aplicables también en la región de *orden 2*. Si el tamaño de cristal es más pequeño que el recorrido libre medio de los fonones, la vida media del fonón τ será proporcional al tamaño del cristal L_a . La anchura de las bandas está relacionada por tanto con la vida media de los procesos de resonancia que dan lugar a las bandas Raman [104], entonces $\Gamma \propto 1/\tau$ y consecuentemente $\Gamma \propto 1/L_a$. Conociendo el tamaño L_a de distintas muestras de grafito nanocristalino tras haber realizado medidas por XRD establecieron la siguiente relación

$$\Gamma = A + B \cdot L_a^{-1} \quad (4.5)$$

donde

	A (cm ⁻¹)	B (cm ⁻¹ nm)
Γ_D	19	500
Γ_G	11	560
$\Gamma_{D'}$	2	550
Γ_{2D}	26	1000

Los valores de L_a calculados para nuestras muestras a partir de la Ecuación 4.5, entre 13 y 22 cm⁻¹, se desvían de los obtenidos con las Ecuaciones 4.3 y 4.4. A día de hoy la determinación de los tamaños de dominio es un tema de

debate. Las ecuaciones anteriores (Ecuaciones 4.3 y 4.4) se derivaron de modelos teóricos que tienen en cuenta únicamente las fronteras de dominio como fuentes de defectos. Cuando el número de defectos puntuales (vacantes, intersticiales,...) es grande, no está clara su aplicabilidad, por lo que relaciones puramente empíricas parecen más válidas. En nuestro caso, la Ecuación 4.3 da un tamaño de dominio entre 7 y 8 nm y la Ecuación 4.4 de entre 2.2 y 2.4 nm, independientemente de las condiciones de depósito. Sin embargo, el modelo puramente empírico de la Ecuación 4.5 sí que da una correlación con la temperatura de depósito, lo que parece más plausible.

Mediante Raman también es posible conocer la naturaleza de los defectos presentes en las muestras. Consideramos defectos en grafeno a cualquier perturbación que rompe la simetría de la red hexagonal infinita de carbono. En este sentido los defectos pueden ser clasificados como fronteras de grano, bordes, vacantes, intersticiales, o defectos asociados a cambios en la hibridación del carbono de sp^2 a sp^3 . La cantidad y naturaleza de los defectos depende del método de producción y puede variar de una muestra a otra. Eckmann *et al.* [105] estudió por Raman muestras de grafeno con defectos introducidos intencionadamente mediante distintos mecanismos: a partir del bombardeo con iones de Ar^+ se originan vacantes en la estructura mientras que por fluoración u oxidación débil se introducen defectos tipo sp^3 [99,101,102]. Eckmann encontró que para una baja concentración de defectos el valor de I_D/I_G , indica la naturaleza del defecto presente en las muestras. Así, esta relación es máxima (~ 13) para defectos asociados a hibridación sp^3 , decrece cuando la muestra contiene vacantes (~ 7) y alcanza un mínimo cuando los defectos provienen de fronteras de grano (~ 3.5). En nuestro caso I_D/I_G , va desde 8.7 hasta 15.7, lo que indica la presencia de

vacantes y defectos tipo sp^3 , además de los bordes de dominio siempre presentes. La presencia de defectos tipo sp^3 concuerda con los estados vistos en la región XANES del carbono asociados a enlaces con oxígeno e hidrógeno.

El espesor de la capa G depositada, expresado en número de monocapas de grafeno, también puede estimarse a partir del espectro Raman. Es sabido que la ratio de las intensidades de las bandas 2D y G está relacionada con el espesor del material en el régimen de unas pocas capas, siendo este cociente I_{2D}/I_G mayor conforme vamos reduciendo el número de capas. En nuestro caso, este cociente aumenta con la temperatura de crecimiento de nuestras muestras (ver Tabla 4.3) lo que indica que la cantidad de material depositado es menor a mayor temperatura. Esto implica que el coeficiente de pegado disminuye con la temperatura, como se espera del balance de los procesos de adsorción/desorción de los átomos de carbono sobre la superficie del sustrato [62].

En la Tabla 4.3 aparecen los espesores estimados tanto a partir de la relación Raman I_{2D}/I_G como a partir de las medidas de transmitancia óptica en muestras de cuarzo en las que se hizo el depósito de carbono a la vez y en las mismas condiciones (ver Figura 4.17). Esto nos permite establecer un calibrado lineal para estimar el espesor de nuestras capas G en sustratos no transparentes, que se muestra en la Figura 4.39a (izquierda). Además, encontramos una relación lineal entre la intensidad de la banda G y el espesor de la capa de carbono, que en definitiva representa la cantidad de átomos de carbono excitados por el haz láser, como se observa en la Figura 4.39(derecha). Recordemos que la banda G proviene del proceso Raman convencional (RS) por lo que escala con la cantidad de material que

tengamos. La incertidumbre en el valor de los espesores mostrados en Figura 4.39 proviene del cálculo a partir de las curvas de transmitancia (ver Figura 4.16) a dos longitudes de onda, en el visible a 550 nm y en el IR a 1500 nm.

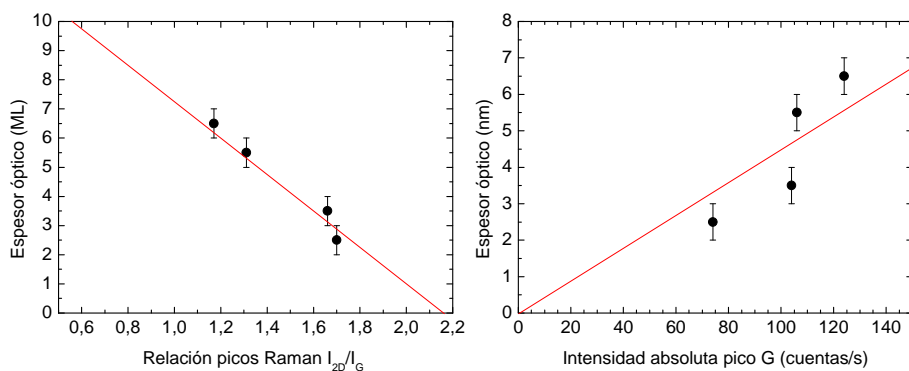


Figura 4.39. Relación entre el espesor de las capas G, obtenido a partir de las medidas UV-vis, con el cociente de intensidades I_{2D}/I_G (izquierda) y con la intensidad absoluta de la banda G (derecha).

También se ha estudiado el crecimiento de capas G sobre distintos sustratos a una temperatura de 1000 °C, 5 min de tiempo de evaporación y 1×10^{-4} mbar de presión. Los espectros Raman de las muestras obtenidas se recogen en la Figura 4.40 y los parámetros del ajuste de sus bandas en la Tabla 4.4.

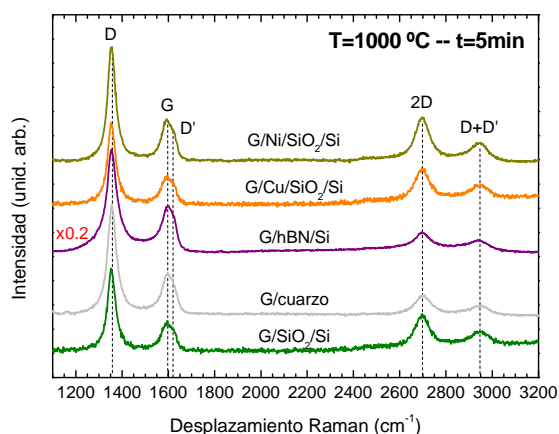


Figura 4.40. Espectros Raman de capas G crecidas sobre distintos sustratos a 1000 °C.

Sustrato	SiO ₂ /Si	Cuarzo	Cu/SiO ₂ /Si	Ni/SiO ₂ /Si	hBN/Si
Γ_D (cm ⁻¹)	40	46	41	41	59
Γ_G (cm ⁻¹)	48	54	51	47	64
$\Gamma_{D'}$ (cm ⁻¹)	25	27	24	24	27
Γ_{2D} (cm ⁻¹)	69	85	78	79	85
Pos _D (cm ⁻¹)	1354.1	1356.2	1354.3	1354.6	1355.3
Pos _G (cm ⁻¹)	1590.5	1593.0	1590.4	1591.1	1591.2
Pos _{D'} (cm ⁻¹)	1621.9	1622.0	1621.8	1621.9	1618.9
Pos _{2D} (cm ⁻¹)	2696.7	2700.6	2696.6	2697.4	2697.3
I _D /I _G	2.66	2.49	2.58	2.55	2.30
I _D /I _{D'}	10.77	11.86	11.58	11.60	12.56
I _{D'} /I _G	0.25	0.21	0.22	0.22	0.18
I _{2D} /I _G	1.70	0.82	1.86	1.83	0.52
L _a (nm) Ec.4.3	6.9	7.2	7.0	7.1	7.4
L _a (nm) Ec.4.4	2.4	2.3	2.4	2.3	2.1
L _a (nm) D	23.5	18.5	22.2	23.1	12.4
L _a (nm) G	15.3	12.9	14.1	15.5	10.6
L _a (nm) D'	24.1	21.8	24.4	24.8	22.1
L _a (nm) 2D	23.3	17.0	19.3	19.0	16.8
Media (nm)	21.6	17.6	20.0	20.6	15.5
Capas (I _{2D} /I _G)	3	7	2-3	3	>10
Capas (UV-vis)	-	6	-	-	-

Tabla 4.4. Parámetros asociados a los espectros Raman de las capas G crecidas a ~1000 °C sobre distintos sustratos.

Resulta sorprendente la diferencia de intensidad en la señal Raman de la muestra G/h-BN/Si con respecto al resto, siendo unas seis veces superior cuando el sustrato es nitruro de boro. Todas las muestras se crecieron en el mismo proceso de evaporación por lo que podemos asegurar que el flujo de átomos que llegó a cada sustrato fue el mismo. Por tanto, esta diferencia en la señal Raman puede ser debida a un coeficiente de pegado mayor sobre el h-BN con respecto a los otros sustratos, como se indicaba en la Tabla 4.2,

dando lugar a que se deposite más material sobre la muestra. Otra posible explicación sería un efecto de amplificación (*enhancement*) de la señal Raman por el sustrato de nitruro de boro como se detalla en [106], relacionado con el efecto SERS (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) observado para ciertos sustratos y moléculas adsorbidas. Sin embargo, este no parece ser el caso porque el espectro Raman de G sobre h-BN no es simplemente más intenso, sino que la forma del espectro (mayor anchura de los picos y menor relación I_{2D}/I_G) indican una capa G más gruesa y menos ordenada.

El sustrato h-BN utilizado corresponde a una muestra de nitruro de boro depositada a 700 °C y con iones de nitrógeno de 50 eV. En estas condiciones el nitruro de boro crece con los planos basales preferentemente paralelos a la superficie, como se comprobó por espectroscopía XANES en el capítulo 3. Se ha elegido esta orientación de los planos puesto que se espera que presente un mejor acoplamiento con los átomos de carbono para formar la red de grafeno.

Para comprobar las diferencias en el crecimiento de carbono sobre nitruros de boro con los planos orientados perpendiculares o paralelos se realizó un depósito sobre muestras de h-BN de ambos tipos. Los espectros correspondientes se representan en la Figura 4.41.

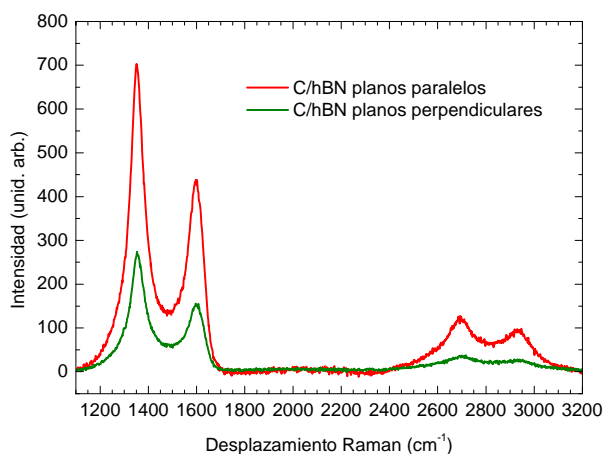


Figura 4.41. Espectros Raman de capas G sobre películas de h-BN con distinta textura.

La intensidad de la señal es casi tres veces mayor cuando los planos están orientados preferentemente paralelos a la superficie que cuando están perpendiculares. Esto puede estar asociado a la rugosidad de la película de nitruro de boro. A mayor rugosidad los átomos de carbono se anclan más fácilmente a la superficie. Cuando los planos están paralelos, la rugosidad es de ~ 1.50 nm, mientras que cuando se trabaja con iones de alta energía se obtienen capas con los planos perpendiculares y un valor de rugosidad de ~ 0.15 nm. Aparte de la intensidad, no se observa ninguna otra diferencia apreciable entre los espectros Raman de las capas depositadas sobre ambos sustratos, siendo las anchuras de los picos similares.

Los cocientes I_{2D}/I_G que figuran en la Tabla 4.4 varían entre las muestras lo que indica que según el sustrato utilizado se adhiere más o menos material. Para SiO_2/Si , $\text{Cu}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ y $\text{Ni}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ los valores son similares, $I_{2D}/I_G \approx 1.7-1.9$, mientras que en el cuarzo y h-BN/Si tenemos I_{2D}/I_G menor que 1. A partir de estos valores puede estimarse que el espesor de la capa G

en los primeros sustratos es equivalente a 2-3 monocapas de carbono, para el cuarzo 6-7 monocapas y sobre h-BN mayor de 10 capas.

La intensidad de las bandas D y D' así como la anchura que tienen todas las bandas indica que las capas G presentan un alto contenido de defectos. La relación I_D/I_G da un valor entre 2.3 y 2.7. El valor de Γ_G es próximo a 50 cm^{-1} en todos los casos lo que unido a los valores de I_D/I_G sugiere que nos encontramos de nuevo en la región intermedia entre *orden 1* y *orden 2*. Surge otra vez el problema de definir el tamaño de dominio, que según los modelos de las Ecuaciones 4.3 y 4.4 serían de $\sim 7 \text{ nm}$ y unos $2\text{-}3 \text{ nm}$ respectivamente, mientras que considerando la relación empírica de la anchura de los picos da unos tamaños entre 16 y 22 nm . La relación de defectos en nuestras muestras es similar a la reportada para capas de grafeno obtenidas a partir de carbono evaporado [34,35,39] por lo que es uno de los principales puntos a resolver en el crecimiento de grafeno por estas vías.

Como hemos comentado anteriormente, otro de los retos fundamentales en la obtención de grafeno es reducir la temperatura de formación. Es difícil encontrar trabajos de evaporación de carbono donde las temperaturas utilizadas sean inferiores a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Mediante nuestro sistema de depósito hemos realizado una evaporación a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ durante un tiempo de 50 s y $1 \times 10^{-4} \text{ mbar}$. Los sustratos utilizados fueron los mismos que en el caso anterior. La Figura 4.42 recoge los espectros Raman correspondientes y la Tabla 4.5 los parámetros del ajuste de las bandas.

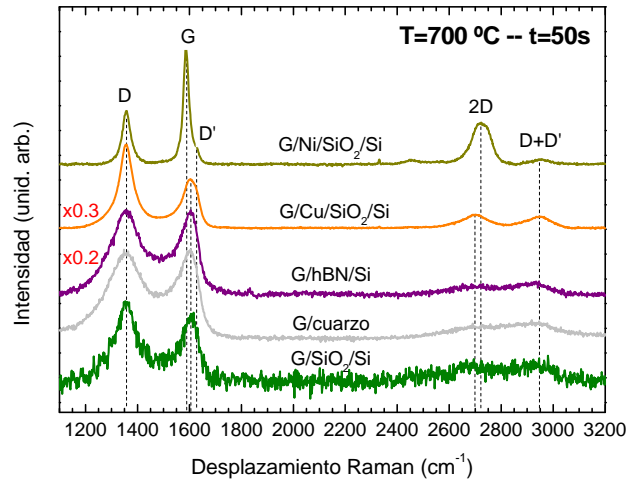


Figura 4.42. Espectros Raman de capas G crecidas sobre distintos sustratos a ~700 °C.

Sustrato	SiO ₂ /Si	Cuarzo	Cu/SiO ₂ /Si	Ni/SiO ₂ /Si	hBN/Si
Γ_D (cm ⁻¹)	111	192	68	37	161
Γ_G (cm ⁻¹)	79	89	66	26	89
$\Gamma_{D'}$ (cm ⁻¹)	-	-	31	22	-
Γ_{2D} (cm ⁻¹)	331	284	129	86	221
Pos D (cm ⁻¹)	1356.0	1356.8	1356.5	1357.3	1357.9
Pos G (cm ⁻¹)	1600.5	1594.2	1592.5	1587.3	1596.7
Pos D' (cm ⁻¹)	-	-	1620.4	1623.3	-
Pos 2D (cm ⁻¹)	2688.2	2704.9	26971	2726.2	2698.0
I_D/I_G	1.67	2.24	2.20	0.67	1.91
$I_D/I_{D'}$	-	-	7.82	12.39	-
$I_{D'}/I_G$	-	-	0.28	0.05	-
I_{2D}/I_G	0.99	0.37	0.68	1.04	0.24
L_a (nm) Ec.4.3	8.7	7.5	7.6	13.8	8.2
L_a (nm) Ec.4.4	1.5	1.4	2.0	0.9	1.4
L_a (nm) D	5.5	2.9	10.1	27.7	3.5
L_a (nm) G	8.2	7.2	10.2	38.6	7.1
L_a (nm) D'	-	-	18.7	27.6	-
L_a (nm) 2D	3.3	3.9	9.7	16.8	5.1
Media (nm)	5.7	4.7	12.2	27.7	5.2

Tabla 4.5. Parámetros asociados a los espectros Raman de las capas G crecidas a ~700 °C sobre distintos sustratos.

En este caso el tipo de sustrato sí que afecta de manera importante al orden estructural de la capa de carbono. Los sustratos metálicos, Cu y sobre todo Ni, dan lugar a capas G de buena calidad cristalina a pesar de trabajar solamente a 700 °C. Por el contrario, tanto el h-BN como el cuarzo o el SiO₂/Si dan lugar a carbonos amorfos. Esta diferencia parece indicar que a bajas temperaturas el efecto catalítico del metal juega un papel muy importante. A continuación analizaremos los espectros correspondientes de las muestras en sustratos aislantes y metálicos por separado, al presentar grandes diferencias entre sí.

Para sustratos aislantes, las bandas D y G llegan a solaparse ya que su anchura está por encima de 100 cm⁻¹ para la banda D y de 80 cm⁻¹ para la banda G. En el análisis de los espectros, los picos D y G se ajustaron a una curva lorentziana y a una función de Breit-Wigner-Fano (BWF) respectivamente [47]. Los modos de segundo orden apenas se definen para poder ser analizados, mostrándose como una protuberancia en el espectro. Al igual que sucedía en la comparativa a 1000 °C, la intensidad de la señal Raman en el caso del h-BN es aproximadamente seis veces superior a la observada en cuarzo o SiO₂, aunque la forma del espectro es muy similar en los tres por lo que el tipo de carbono formado es muy parecido. La posición del pico G es aproximadamente 1600 cm⁻¹ para todas las muestras, lo que se corresponde con una fracción sp³ pequeña [98].

Los espectros Raman de las capas G sobre los sustratos metálicos sí que tienen grandes diferencias entre sí. La cantidad de material depositado es unas dos veces mayor en el Cu que en el Ni, bien por una cuestión de *sticking* o por una mayor difusión de los átomos de carbono en el Ni.

Otro punto a destacar es la calidad cristalina en ambas muestras, que se demuestra tanto en la anchura de las bandas como en la intensidad de las bandas de defectos. Las Γ de las bandas D, G, D' y 2D para la capa de carbono en el sustrato Cu/SiO₂/Si son: 68, 66, 31 y 129 cm⁻¹, respectivamente, mientras que para Ni/SiO₂/Si dan valores de: 37, 26, 22 y 86 cm⁻¹. Es decir, la anchura de las bandas en la capa G sobre Ni es aproximadamente la mitad que cuando la muestra se crece sobre Cu. La relación I_D/I_G también varía significativamente, de ~2 en Cu a un valor de ~0.5 para el Ni. Esto se traduce en un tamaño de grano cristalino mayor en la capa G sobre Ni que en la depositada sobre Cu. Aproximadamente 14 nm según la Ecuación 4.3 y 28 nm según la Ecuación 4.5 para el caso de la muestra sobre Ni y 2 nm o 12 nm para la muestra sobre Cu según se utilice la Ecuación 4.3 o 4.5, respectivamente.

La posición de la banda G en G-Ni está centrada en ~1588 cm⁻¹, posición de referencia de la banda G en muestras de grafeno con pocos defectos [63] y desplazada hacia menores energías que el resto, que se sitúan próximos a 1600 cm⁻¹. Este hecho es otra evidencia de la calidad de la muestra depositada sobre níquel.

La banda 2D en la capa sobre níquel da gran cantidad de información sobre el espesor de la muestra. Su posición, ~2725 cm⁻¹, está ligeramente desplazada con respecto a las bandas 2D del resto de muestras y coincide con la correspondiente al grafeno monocapa, muestra *i*, crecida por CVD (ver Tabla 1). A diferencia del resto, la banda 2D presenta una forma asimétrica por lo que ha de ser ajustada mediante dos curvas, 2D₁ y 2D₂ (ver Figura 4.30), cuyo origen se encuentra en la evolución de las bandas electrónicas con el número de capas depositadas. La forma de esta banda

2D unido a la relación I_{2D}/I_G indica que tenemos en la muestra ~ 3 capas de grafeno [43,63].

La capa G depositada en Ni/SiO₂/Si presenta muy buena calidad estructural. El contenido de defectos es reducido respecto a los resultados mostrados hasta ahora y respecto a los resultados que se pueden encontrar en la literatura acerca de la evaporación de carbono por métodos tipo MBE a temperaturas no muy elevadas. Un estudio similar al nuestro se muestra en la referencia [107] donde consiguen obtener grafeno de muy buena calidad por MBE sobre Ni/MgO(111) a 765 °C. En aquel trabajo, el tiempo de depósito para el crecimiento de una muestra de ~ 2 monocapas es de 120 min trabajando en condiciones de UHV (1×10^{-10} mbar) mientras que mediante nuestro sistema experimental de depósito conseguimos tener muestras de similares características para tiempos de evaporación mucho más cortos (50 s) y a 10^{-4} mbar. Esto supone considerables ventajas para un posible escalado a nivel industrial.

4.3.6. Propiedades ópticas y eléctricas

a) Propiedades ópticas

Hemos mostrado en la Figura 4.16 que el grafeno presenta una elevada transparencia en el rango visible del espectro electromagnético. En el caso de una muestra ideal, la transmitancia se mantiene constante en la región IR y empieza a disminuir ligeramente en el visible y en el UV hasta presentar una fuerte absorción en torno a 4.6 eV debido a transiciones $\pi-\pi^*$ en el punto M de la PZB. En la Figura 4.43 se muestra un esquema de la dispersión de bandas centrada entre los puntos K-M en función del número de capas de grafeno, basado en las curvas de las Figuras 4.3 y 4.4. Se muestra claramente como para una tricapa de grafeno los estados nuevos en

el punto M aparecen por encima del gap π - π^* , conservándose la energía de la transición. A partir de cierto número de capas de grafeno los estados irán apareciendo dentro del gap, reduciéndolo, hasta alcanzarse la estructura electrónica del grafito. Igualmente, la reducción del gap en el punto M puede ocurrir por un aumento del desorden en el sistema.

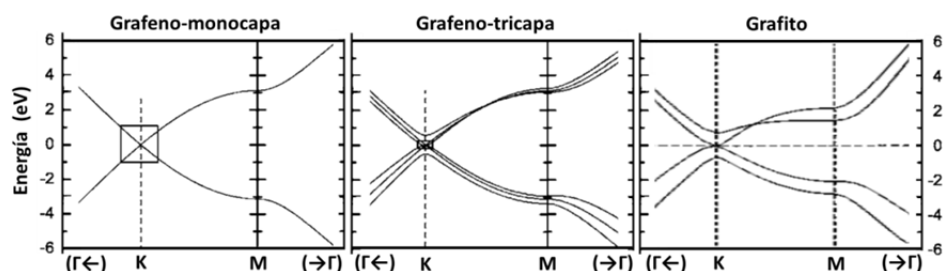


Figura 4.43. Estructura electrónica entre los puntos KM de la PZB en la evolución de grafeno a grafito.

En la Figura 4.44 se representan los espectros de transmitancia de capas G crecidas sobre cuarzo a 900 °C para distintos tiempos de depósito. Las curvas se han normalizado para ver con detalle los cambios de forma que se producen cuando aumenta el espesor.

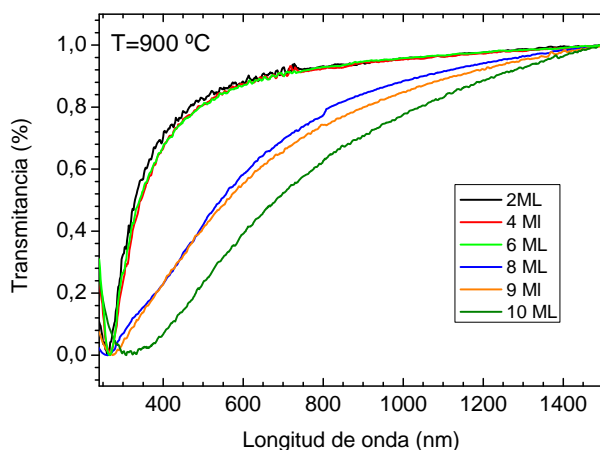


Figura 4.44. Espectros de transmitancia normalizados de capas G sobre cuarzo. Las capas fueron depositadas a 900 °C durante distintos tiempos de evaporación.

El espesor se ha calculado a partir de la absorción a 550 nm, como se ha discutido anteriormente. Se observa que hasta un espesor de seis monocapas la forma del espectro de transmitancia es idéntica, con el pico de absorción estrecho en ~ 270 nm. Para espesores mayores la banda de absorción UV se ensancha más como correspondería a una disminución del gap en el punto M de la PZB, y una mayor curvatura de las bandas π - π^* en cuanto nos alejamos del punto K de la PZB.

De modo análogo podemos estudiar la variación de la absorción óptica para muestras de espesor similar, siempre menor que seis monocapas, crecidas a distintas temperaturas. En la Figura 4.45 se muestran los espectros de transmitancia normalizados para capas G sobre cuarzo crecidas a temperaturas entre 700 °C y 1000 °C.

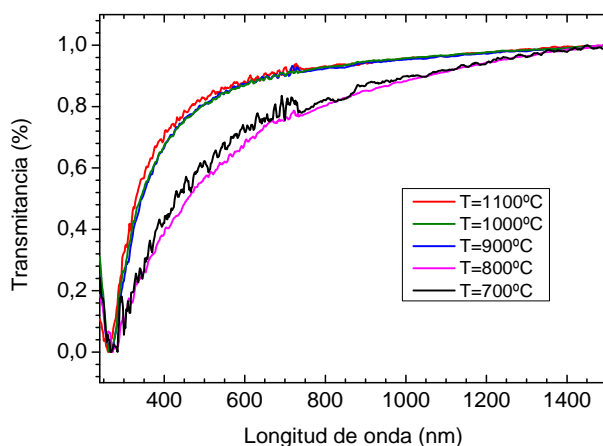


Figura 4.45. Espectros de transmitancia normalizados de capas G sobre cuarzo. Las capas fueron depositadas a distintas temperaturas.

Se observa claramente el cambio de forma para las capas crecidas a menos de 800 °C comparadas con las crecidas a más de 900 °C. Es de destacar que la capa más delgada es precisamente la crecida a menor temperatura, lo que

confirma el efecto de la temperatura del sustrato en la curva de transmitancia.

Finalmente, comprobamos que el espectro de transmisión de nuestras muestras es idéntico al de grafenos de muy alta calidad estructural obtenidos por CVD [27]. En la Figura 4.46 se comparan nuestras curvas con las correspondientes a capas de 1, 2, 3 y 4 monocapas de la referencia [27], verificándose que la calidad óptica de las capas crecidas por evaporación es similar a la de las mejores capas CVD, sin pico Raman D.

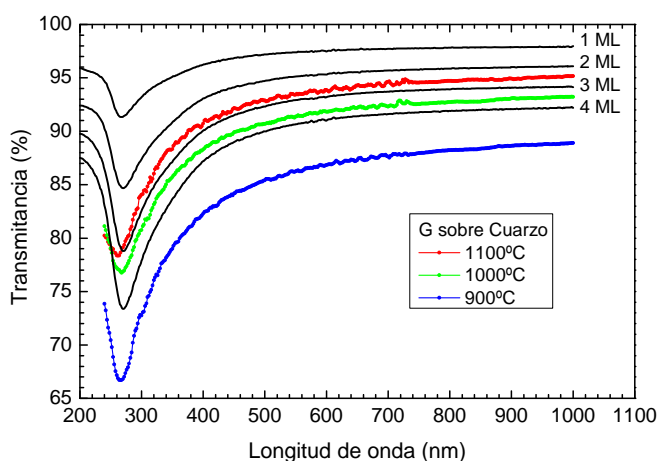


Figura 4.46. Espectros de transmitancia de capas G sobre cuarzo a 900, 1000 y 1100 °C y los correspondientes a grafenos de 1 a 4 monocapas de la referencia [27].

b) Propiedades eléctricas

El grafeno también presenta unas excepcionales propiedades de transporte. A temperatura ambiente, la movilidad de portadores es muy alta, viajando miles de distancias interatómicas sin ser dispersados [30]. Si junto a estas propiedades añadimos su flexibilidad entendemos porqué se ha convertido en el candidato ideal para la incorporación en electrodos conductores transparentes (TCE: *Transparent and Conductive Electrodes*),

componente fundamental en la industria fotovoltaica, pantallas táctiles, *displays*, etc [27,68,108].

En esta tesis solo se presentan algunas medidas eléctricas de 4 puntas sobre las capas depositadas, para conocer el rango de resistividad de nuestras muestras. La Figura 4.47 recoge los valores para las capas G crecidas sobre cuarzo y sílice fundida a distintas temperaturas, 900-1100 °C. Como son aislantes eléctricos, la conducción sólo tiene lugar a través de la capa y a partir de ahí podemos conocer su resistividad que depende del espesor de la misma. Gracias a las medidas UV-vis-NIR ese espesor es conocido.

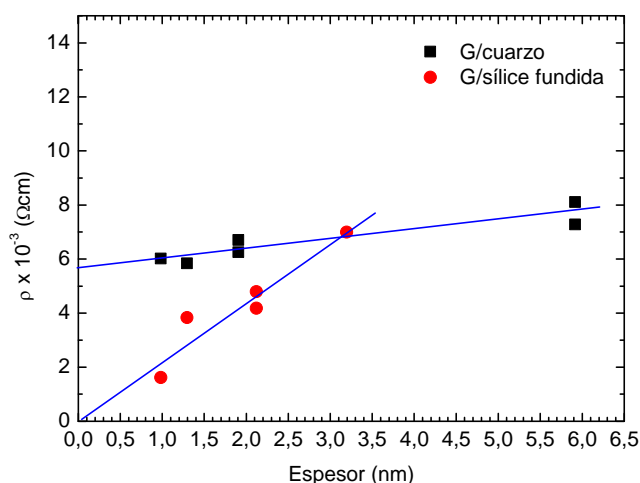


Figura 4.47. Valores de resistividad de capas G sobre cuarzo y sílice fundida en función de su espesor.

En general, los valores se encuentran entre 2×10^{-3} y $8 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$, alejados del valor de $\sim 1 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ para una monocapa de grafeno de alta calidad obtenido por exfoliación micromecánica. La resistividad de las capas de grafeno depende fuertemente del método de obtención del mismo, oscilando sus valores en un amplio rango. En nuestro caso, la alta

concentración de defectos, observada por espectroscopía Raman, parece ser la responsable de que se vean mermadas las propiedades eléctricas de nuestras capas G.

Observamos diferencias en la resistividad entre las capas crecidas sobre cuarzo y sílice fundida. Para un mismo espesor, la resistividad en general es mayor en cuarzo que en sílice lo que indica una mejor calidad cristalina de las muestras en el segundo caso. Esto puede ser debido a que la superficie de cuarzo presenta una estructura cuadrada que no favorece el acople de la estructura hexagonal de grafeno, mientras que la estructura amorfa de la sílice no la afecta.

En el estudio de las propiedades eléctricas surge la cuestión de si la capa G es realmente continua y homogénea, o si tiene huecos que dan lugar a efectos de percolación, que hacen que el camino recorrido por los electrones sea mucho mayor que la distancia entre los electrodos de medida. En este sentido, hay que mencionar que en la literatura hay trabajos sobre capas crecidas por MBE, con espectros Raman similares a los nuestros, en los que son incapaces de medir conductividad eléctrica, atribuyendo este hecho a la discontinuidad de la capa [36]. Nosotros sí que podemos medirla, aunque los valores son altos.

Finalmente, se plantea la pregunta de si el método de medida de 4 puntas es lo suficientemente bueno para estas capas tan finas, o si es necesario realizar contactos permanentes con pintura de plata y usar la metodología van der Pauw [109].

4.4. Conclusiones

- Mediante la evaporación de carbono en alto vacío es posible crecer grafeno de buena calidad.

- Los resultados obtenidos en este trabajo son similares a los reportados en la literatura para crecimiento MBE de carbono en UHV ($P=1 \times 10^{-10}$ mbar) y velocidades de depósito muy lentas (menores de 1 monocapa/hora). En nuestro caso, la presión base es de 1×10^{-7} mbar, con una presión de trabajo de 1×10^{-4} mbar por flujo continuo de nitrógeno, y la velocidad de depósito es de ~ 1 monocapa/minuto.

- La calidad óptica de nuestras muestras es similar a las mejores capas obtenidas por CVD. Sin embargo, nuestro tamaño de dominio es muy pequeño (2-20 nm) dando lugar a un pico Raman D y D' intenso y una considerable anchura Γ . Esto afecta a las propiedades eléctricas de las capas.

- La naturaleza del sustrato tiene una importante influencia en el crecimiento de las capas. Hay un efecto catalítico muy pronunciado para los metales, especialmente en el Ni, cuando el depósito se hace a baja temperatura (700°C). A altas temperaturas ($\sim 1000^\circ\text{C}$) este efecto se pierde. Por otro lado, sobre sustratos aislantes se necesita una mayor temperatura de depósito para lograr grafenos de buena calidad.

- Un parámetro crítico en el crecimiento por evaporación es el coeficiente de pegado del carbono, especialmente cuando se desean crecer muestras con espesores de pocas capas atómicas. Nuestros resultados indican que sobre sustratos planos a alta temperatura dicho coeficiente es

del orden de 0.1 y que disminuye al aumentar la temperatura. Un caso especial es el coeficiente de pegado sobre h-BN, que presenta valores mucho mayores que el resto de sustratos empleados, y que merece un estudio detallado.

- Las capas de grafeno formadas por evaporación en vacío recubren los sustratos como una película continua que suaviza las irregularidades de los granos de la superficie. Esto se ha visto tanto de forma directa en imágenes SEM sobre Ni y Cu, como a partir de los valores de la rugosidad AFM sobre SiO₂ o h-BN.

4.5. Referencias

- [1] H.O. Pierson, HANDBOOK OF CARBON, GRAPHITE, DIAMOND AND FULLERENES. Properties, Processing and Applications, Noyes Publications, New Jersey, 1993.
- [2] B.H. Mahan, University Chemistry, 3rd ed., Addison-Wesley, 1975.
- [3] D.D.L. Chung, *Journal of Materials Science* **37**, 1475–1489 (2002).
- [4] M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cançado, A. Jorio, R. Saito, *Physical Chemistry Chemical Physics* **9**, 1276–1291 (2007).
- [5] Z.Q. Li, C.J. Lu, Z.P. Xia, Y. Zhou, Z. Luo, *Carbon* **45**, 1686–1695 (2007).
- [6] J.C. Slonczewski, P.R. Weiss, *Physical Review* **109**, (1958).
- [7] G.S. Painter, D.E. Ellis, *Physical Review B* **1**, (1970).
- [8] E.L. Shirley, L.J. Terminello, A. Santoni, F.J. Himpsel, *Physical Review B* **51**, 13614–13622 (1995).
- [9] R. Ahuja, S. Auluck, J.M. Wills, M. Alouani, B. Johansson, O. Eriksson, *Physical Review B* **55**, 4999–5005 (1997).
- [10] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, *Review of Modern Physics* **81**, 109–162 (2009).
- [11] A.C. Ferrari, D.M. Basko, *Nature Nanotechnology* **8**, 235–246 (2013).
- [12] B. Partoens, F.M. Peeters, *Physical Review B* **74**, 075404 (2006).
- [13] L. Yang, J. Deslippe, C.-H. Park, M.L. Cohen, S.G. Louie, *Physical Review Letters* **103**, 186802 (2009).
- [14] K.F. Mak, J. Long, F. Wang, T.F. Heinz, *Solid State Communications* **152**, 1341–1349 (2012).
- [15] K.H. Michel, B. Verberck, *Physical Review B* **78**, 085424 (2008).
- [16] M. Mohr, J. Maultzsch, E. Dobardžic, S. Reich, I. Milošević, M. Damnjanovic, et al., *Physical Review B* **76**, 035439 (2007).
- [17] J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, H. Requardt, P. Ordejón, *Physical Review Letters* **92**, 075501 (2004).
- [18] R.J. Nemanich, G. Lucovsky, S.A. Solin, *Solid State Communications* **23**, 117–120 (1977).
- [19] S. Reich, C. Thomsen, *Philosophical Transactions of the Royal Society A* **2271**–2288 (2004).
- [20] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, et al., *Science* **306**, 666–669 (2004).
- [21] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V. V Khotkevich, S. V

- Morozov, et al., *Proceedings of the National Academy of Sciences* **102**, 10451–10453 (2005).
- [22] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, et al., *Carbon* **45**, 1558–1565 (2007).
- [23] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F.M. Blighe, Z. Sun, S. De, et al., *Nature Nanotechnology* **3**, 563–568 (2008).
- [24] M. Lotya, Y. Hernandez, P.J. King, R.J. Smith, V. Nicolosi, L.S. Karlsson, et al., *Journal of the American Chemical Society* 3611–3620 (2009).
- [25] W.A. de Heer, C. Berger, X. Wu, P.N. First, E.H. Conrad, X. Li, et al., *Solid State Communications* **143**, 92–100 (2007).
- [26] K. V Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G.L. Kellogg, L. Ley, et al., *Nature Materials* **8**, 203–207 (2009).
- [27] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. Park, Y. Zheng, et al., *Nature Nanotechnology* **5**, 574–578 (2010).
- [28] T.A. Land, T. Michely, R.J. Behm, J.C. Hemminger, G. Comsa, *Surface Science* **264**, 261–270 (1992).
- [29] A. Nagashima, K. Nuka, H. Itoh, T. Ichinokawa, C. Oshima, *Surface Science* **291**, 93–98 (1993).
- [30] A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Nature Materials* **6**, 183–191 (2007).
- [31] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, et al., *Nano Letters* **9**, 30–35 (2009).
- [32] K.S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee, J.M. Kim, K.S. Kim, et al., *Nature* **457**, 706–710 (2009).
- [33] Z. Sun, Z. Yan, J. Yao, E. Beitler, Y. Zhu, J.M. Tour, *Nature* **468**, 549–552 (2010).
- [34] U. Wurstbauer, T. Schiros, C. Jaye, A.S. Plaut, R. He, A. Rigosi, et al., *Carbon* **50**, 4822–4829 (2012).
- [35] J.M. Garcia, U. Wurstbauer, A. Levy, L.N. Pfeiffer, A. Pinczuk, A.S. Plaut, et al., *Solid State Communications* **152**, 975–978 (2012).
- [36] M.H. Oliveira Jr., T. Schumann, R. Gargallo-Caballero, F. Fromm, T. Seyller, M. Ramsteiner, et al., *Carbon* **56**, 339–350 (2013).
- [37] Z. Liu, J. Tang, C. Kang, C. Zou, W. Yan, P. Xu, *Solid State Communications* **152**, 960–963 (2012).
- [38] G. Lippert, J. Dabrowski, Y. Yamamoto, F. Herziger, J. Maultzsch, J. Baringhaus, et al., *Physica Status Solidi B* **249**, 2507–2510 (2012).
- [39] S. Wang, L. Fernandes dos Santos, U. Wurstbauer, L. Wang, L.N. Pfeiffer, J. Hone, et al., *Solid State Communications* **189**, 15–20 (2014).

- [40] F. Bonaccorso, A. Lombardo, T. Hasan, Z. Sun, L. Colombo, A.C. Ferrari, *Materials Today* **15**, 575 (2012).
- [41] A.C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Fal'ko, K.S. Novoselov, S. Roche, P. Boggild, et al., *Nanoscale* **7**, 4598–4810 (2015).
- [42] V.S. Letokhov, *Optics and Laser Technology* 129–137 (1978).
- [43] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, et al., *Physical Review Letters* **97**, 187401 (2006).
- [44] S. Piscanec, M. Lazzeri, F. Mauri, A.C. Ferrari, J. Robertson, *Physical Review Letters* **93**, 185503 (2004).
- [45] A. Grüneis, J. Serrano, A. Bosak, M. Lazzeri, S.L. Molodtsov, L. Wirtz, et al., *Physical Review B* **80**, 085423 (2009).
- [46] F. Tuinstra, J.L. Koenig, *The Journal of Chemical Physics* **53**, 1126–1130 (1970).
- [47] A.C. Ferrari, J. Robertson, *Physical Review B* **61**, 14095–14107 (2000).
- [48] M.J. Matthews, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, M. Endo, *Physical Review B* **59**, R6585–R6588 (1999).
- [49] D.M. Basko, S. Piscanec, A.C. Ferrari, *Physical Review B* **80**, 165413 (2009).
- [50] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physics Reports* **473**, 51–87 (2009).
- [51] R.J. Nemanich, S.A. Solin, *Physical Review B* **20**, 392–401 (1979).
- [52] P. May, M. Lazzeri, P. Venezuela, F. Herzig, G. Callsen, J.S. Reparaz, et al., *Physical Review B* **87**, 075402 (2013).
- [53] P. Tan, Y. Deng, Q. Zhao, *Physical Review B* **58**, 5435–5439 (1998).
- [54] P. Tan, L. An, L. Liu, Z. Guo, R. Czerw, D.L. Carroll, et al., *Physical Review B* **66**, 245410 (2002).
- [55] P. Tan, C. Hu, J. Dong, W. Shen, B. Zhang, *Physical Review B* **64**, 214301 (2001).
- [56] Y. Kawashima, G. Katagiri, *Physical Review B* **52**, 10053–10059 (1995).
- [57] D.S. Knight, W.B. White, *Journal of Materials Research* **4**, 385–393 (1989).
- [58] L.G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, et al., *Applied Physics Letters* **88**, 163106 (2006).
- [59] T.W. Zerda, W. Xu, a. Zerda, Y. Zhao, R.B. Von Dreele, *Carbon* **38**, 355–361 (2000).
- [60] A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa, P.C. Eklund, *Nano Letters* **6**, 2667–2673 (2006).
- [61] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Advances in Physics* **51**, 1–186 (2002).

- [62] Y. Hao, Y. Wang, L. Wang, Z. Ni, Z. Wang, R. Wang, et al., *Small* **6**, 195–200 (2010).
- [63] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, et al., *Nano Letters* **7**, 238–242 (2007).
- [64] A.C. Ferrari, *Solid State Communications* **143**, 47–57 (2007).
- [65] L.G. Cançado, A. Reina, J. Kong, M.S. Dresselhaus, *Physical Review B* **77**, 245408 (2008).
- [66] R. Torres, I. Caretti, V. Serin, N. Brun, G. Radnóczic, I. Jiménez, *Carbon* **74**, 374–378 (2014).
- [67] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, et al., *Science* **320**, 1308 (2008).
- [68] X. Li, Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, et al., *Nano Letters* **9**, 4359–4363 (2009).
- [69] A. Kasry, M.A. Kuroda, G.J. Martyna, G.S. Tulevski, A.A. Bol, *ACS Nano* **4**, 3839–3844 (2010).
- [70] P.M. Holmblad, J. Hvolbaek, I. Chorkendorff, *The Journal of Chemical Physics* **104**, 7289–7295 (1996).
- [71] W. Jacob, C. Hopf, M. Meier, T. Schwarz-Selinger, *Nuclear Fusion Research: Understanding Plasma-Surface Interactions*, Springer Series, 2005.
- [72] P.N. Maya, U. von Toussaint, W. Jacob, *Diamond and Related Materials* **40**, 41–50 (2013).
- [73] H. Kang, S.R. Kasi, J.W. Rabalais, *The Journal of Chemical Physics* **88**, 5882–5893 (1988).
- [74] Y. Lifshitz, C.D. Roux, K. Boyd, W. Eckstein, J.W. Rabalais, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* **83**, 351–356 (1993).
- [75] I. Caretti, R. Gago, J.M. Albella, I. Jiménez, *Physical Review B* **77**, 174109 (2008).
- [76] J. Tang, C.Y. Kang, L.M. Li, W.S. Yan, S.Q. Wei, P.S. Xu, *Physica E* **43**, 1415–1418 (2011).
- [77] B.E. Deal, A.S. Grove, *Journal of Applied Physics* **36**, 3770–3778 (1965).
- [78] N. Kuratani, Y. Murakami, O. Imai, A. Ebe, S. Nishiyama, K. Ogata, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* **106**, 116–119 (1995).
- [79] A.C. Ferrari, B. Kleinsorge, N.A. Morrison, A. Hart, V. Stolojan, J. Robertson, *Journal of Applied Physics* **85**, 7191–7197 (1999).
- [80] K. Takai, M. Oga, H. Sato, T. Enoki, Y. Ohki, A. Taomoto, et al., *Physical Review B* **67**, 214202 (2003).

- [81] D.G. McCulloch, E.G. Gerstner, D.R. McKenzie, S. Prawer, R. Kalish, *Physical Review B* **52**, 850–857 (1995).
- [82] S. Liang, Y. Mera, K. Maeda, *Diamond and Related Materials* **17**, 137–141 (2008).
- [83] T. V. Kononenko, S.M. Pimenov, V. V. Kononenko, E. V. Zavedeev, V.I. Konov, G. Dumitru, et al., *Applied Physics A* **79**, 543–549 (2004).
- [84] I. Jimenez, R. Gago, J.M. Albella, L.J. Terminello, *Diamond and Related Materials* **10**, 1170–1174 (2001).
- [85] S. Latil, V. Meunier, L. Henrard, *Physical Review B* **76**, 201402 (2007).
- [86] P. Lespade, A. Marchand, M. Couzi, F. Cruege, *Carbon* **22**, 375–385 (1984).
- [87] E. Loginova, N.C. Bartelt, P.J. Feibelman, K.F. McCarty, *New Journal of Physics* **10**, 093026 (2008).
- [88] A. Al-Temimy, C. Riedl, U. Starke, *Applied Physics Letters* **95**, 231907 (2009).
- [89] J. Hackley, D. Ali, J. DiPasquale, J.D. Demaree, C.J.K. Richardson, *Applied Physics Letters* **95**, 133114 (2009).
- [90] J. Park, W.C. Mitchel, L. Grazulis, H.E. Smith, K.G. Eyink, J.J. Boeckl, et al., *Advanced Materials* **22**, 4140–4145 (2010).
- [91] Z. Li, P. Wu, C. Wang, X. Fan, W. Zhang, X. Zhai, et al., *ACS Nano* **5**, 3385–3390 (2011).
- [92] B. Zhang, W.H. Lee, R. Piner, I. Kholmanov, Y. Wu, H. Li, et al., *ACS Nano* **6**, 2471–2476 (2012).
- [93] X. Li, W. Cai, L. Colombo, R.S. Ruoff, *Nano Letters* **9**, 4268–4272 (2009).
- [94] A. Kuznetsova, I. Popova, J.T. Yates, M.J. Bronikowski, C.B. Huffman, J. Liu, et al., *Journal of the American Chemical Society* **123**, 10699–10704 (2001).
- [95] S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, M. Balasubramanian, D. a Fischer, J. a Misewich, S.S. Wong, *Chemical Communications* 772–773 (2004).
- [96] V.A. Coleman, R. Knut, O. Karis, H. Grennberg, U. Jansson, R. Quinlan, et al., *Journal of Physics D: Applied Physics* **41**, 062001 (2008).
- [97] L.G. Cançado, A. Jorio, M.A. Pimenta, *Physical Review B* **76**, 064304 (2007).
- [98] C. Casiraghi, A.C. Ferrari, J. Robertson, *Physical Review B* **72**, 085401 (2005).
- [99] E.H. Martins Ferreira, M.V.O. Moutinho, F. Stavale, M.M. Lucchese, R.B. Capaz, C.A. Achete, et al., *Physical Review B* **82**, 125429 (2010).
- [100] A.C. Ferrari, S.E. Rodil, J. Robertson, *Physical Review B* **67**, 155306 (2003).
- [101] L.G. Cançado, A. Jorio, E.H. Martins Ferreira, E.H. Jorio, AMartins Ferreira, F. Stavale, C.A. Achete, et al., *Nano Letters* **11**, 3190–3196 (2011).
- [102] M.M. Lucchese, F. Stavale, E.H. Martins Ferreira, C. Vilani, M.V.O.

- Moutinho, R.B. Capaz, et al., *Carbon* **48**, 1592–1597 (2010).
- [103] A.C. Ferrari, J. Robertson, *Physical Review B* **64**, 075414 (2001).
- [104] R.M. Martin, L.M. Falicov, *Light Scattering in Solids I: Introductory Concepts*, Springer, Berlín, 1983.
- [105] A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko, L. Britnell, R. Krupke, K.S. Novoselov, et al., *Nano Letters* **12**, 3925–3930 (2012).
- [106] X. Ling, W. Fang, Y. Lee, P.T. Araujo, X. Zhang, J.F. Rodriguez-Nieva, et al., *Nano Letters* **14**, 3033–3040 (2014).
- [107] T. Schumann, J.M.J. Lopes, J.M. Wofford, M.H. Oliveira Jr, M. Dubsloff, M. Hanke, et al., *Journal of Crystal Growth* **425**, 274–278 (2015).
- [108] X. Wang, L. Zhi, K. Müllen, *Nano Letters* **8**, 323–327 (2008).
- [109] L.J. van der Pauw, *Philips Research Reports* **13**, 1–9 (1958).

CAPÍTULO 5

Apilamiento de capas G y h-BN para la obtención de multicapas

Una vez estudiados el h-BN y las capas G de forma independiente, el siguiente paso ha sido su implementación dentro de una misma estructura. Partiendo de resultados previos en el crecimiento de multicapas C/BN, estudiaremos la posibilidad de crecer multicapas G/BN con nuestro equipo IBAD.

5.1. Introducción

Dentro del sistema multicapa G/BN existen dos conjuntos de estructuras que resultan de gran interés y que están ilustradas en la Figura 5.1.

El caso (A) es aquel en el que la capa aislante separadora es suficientemente gruesa comparada con una monocapa de grafeno. De esta forma tenemos una estructura de varias monocapas de grafeno, aisladas unas de otras y desacopladas desde el punto de vista cuántico, por lo que se espera que las propiedades físicas resultantes sean equivalentes a las de una monocapa G,

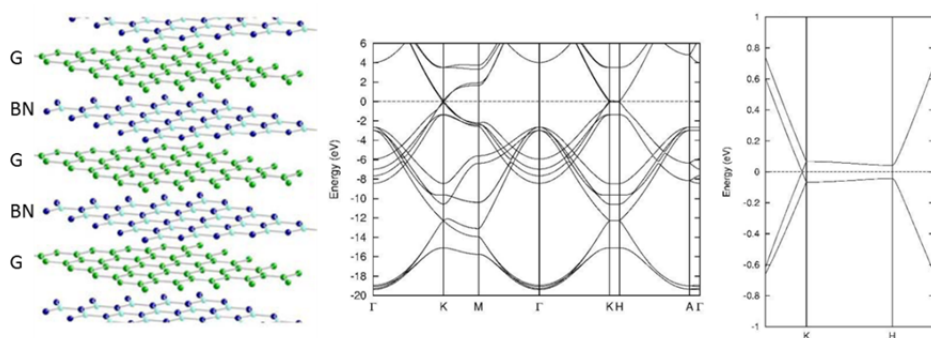


Figura 5.2. Estructura de bandas en una multicapa G/BN. En detalle la apertura de un gap en la dirección KH. Imágenes tomadas de la referencia [2].

En la Figura 5.3 se muestra el gap en el punto K para distintos apilamientos, con la notación AB para apilamiento Bernal y ABC para apilamiento romboédrico, mayúsculas para la capa G, minúsculas para la capa h-BN y la prima (') para el caso de una bicapa h-BN con inversión de posición B frente a N [3].

Con estas figuras solo pretende mostrarse el gran abanico de posibilidades que se abren con las multicapas G/BN.

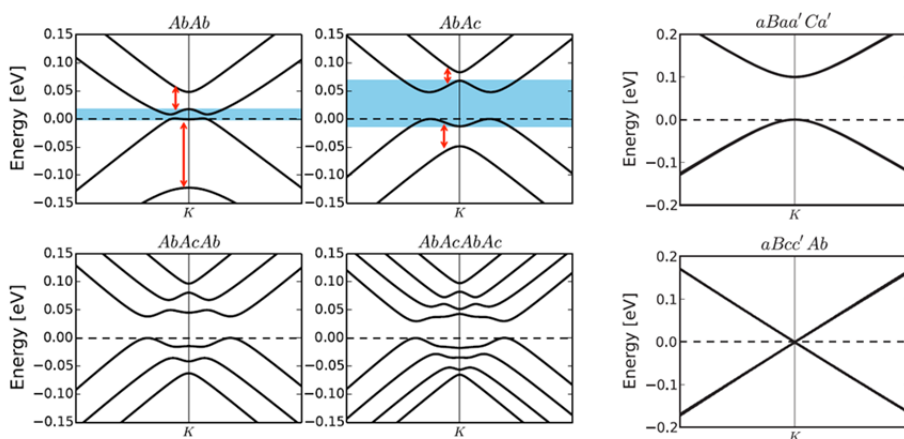


Figura 5.3. Bandas cerca de K para distintos apilamientos. Imágenes tomadas de la referencia [3].

Hay estudios aún más complejos que tienen en cuenta la presencia de defectos puntuales en las capas G y h-BN [4] o la formación de patrones de Moiré en cada bicapa G/BN [5].

Desde el punto de vista experimental, se han conseguido algunas estructuras G/BN casi artesanales mediante técnicas de exfoliación y apilamiento [6,7], pero aún no se han conseguido producir en áreas extensas mediante técnicas de crecimiento.

Hasta el momento, la técnica dominante para el crecimiento de capas G y h-BN de alta calidad es la deposición química en fase vapor (CVD) usando precursores como los hidrocarburos para crecer la capa de G y borazina o compuestos similares para crecer la capa de h-BN. Con este método se han conseguido crecer bicapas G/BN [8], pero no se han llegado a obtener multicapas extensas con repetición de las bicapas.

La técnica alternativa se basa en la deposición física en fase vapor (PVD), que para el caso de capas ultrafinas y de alta calidad cristalina se suele denominar epitaxia de haces moleculares o MBE. En este caso, la estructura G/BN se obtendría por deposición alternada de carbono y nitruro de boro, jugando con los flujos atómicos, moleculares o iónicos de los elementos implicados: B, C y N.

Estudios previos realizados en el grupo de investigación del ICMM en que se ha desarrollado este trabajo de tesis, han conseguido el crecimiento de multicapas nanométricas C/BN a partir de la evaporación secuencial de carbono, seguida de la evaporación de boro asistido con un haz de iones de nitrógeno [9]. En ese caso, los materiales C y h-BN integrantes eran de poca calidad cristalina al realizarse el crecimiento a temperatura ambiente. El espesor mínimo de bicapa para el cual se ha conseguido una multicapa estable es de 5 nm. Por debajo de dicho valor se produce mezclado a nivel

atómico de B, C y N para formar compuestos ternarios. La energía de los iones de nitrógeno utilizada fue de 500 eV mientras que la temperatura de crecimiento alrededor de 100-200 °C debido al calentamiento del sustrato por efecto del bombardeo, sin calentamiento adicional intencionado. Bajo estas condiciones de depósito las capas de h-BN muestran una fuerte textura, con los planos basales orientados perpendicularmente al sustrato. Por su parte, los planos hexagonales de las capas de carbono amorfo tienen una orientación menos clara aunque ligeramente paralela al sustrato. Estos planos de carbono se encuentran deformados, rotos y entrelazados, con una longitud lateral media, L_a , de 2-3 nm. Con respecto a la definición de las intercaras, se observó que hay cierto grado de mezclado atómico en las intercaras de h-BN sobre C, ya que el depósito de h-BN requiere de la evaporación de B asistida con iones de nitrógeno, y estos iones originan una pequeña cascada de colisiones atómicas en la muestra que dan lugar al mezclado atómico y por tanto a intercaras no abruptas. En el caso de las intercaras de C sobre h-BN, el mezclado parece menor ya que el depósito de la subcapa de C se realiza sin asistencia de iones.

A modo de comparación, la Figura 5.4 muestra una imagen TEM de la multicapas C/BN de periodo menor conseguidas en el trabajo mencionado [9], junto con la imagen TEM de la mejor multicapa grafeno/BN preparada por apilamiento de capas exfoliadas y reportada en la literatura.

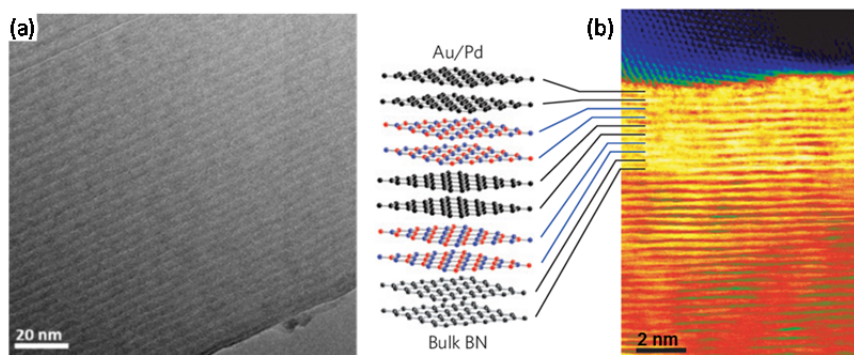


Figura 5.4. (a) Imagen TEM de una multicapa C/BN de periodo 5 nm obtenida mediante IBAD por nuestro grupo [9]. (b) Imagen TEM de una multicapa G/BN formada por apilamiento de planos previamente exfoliados, con periodo 1.2 nm [7].

5.2. Estudio de tricapas BN/G/BN

Como ya se vio en el capítulo 4, es posible crecer capas G sobre una capa depositada previamente de h-BN. El siguiente paso es depositar *in situ* una nueva capa de h-BN para formar una tricapa BN/G/BN. Para ello es necesario cambiar ligeramente la disposición dentro de la cámara de crecimiento de forma que pueda llevarse a cabo el depósito de los dos materiales G y h-BN de forma alterna. La Figura 5.5 muestra un esquema de los componentes dentro de la campana de vacío.

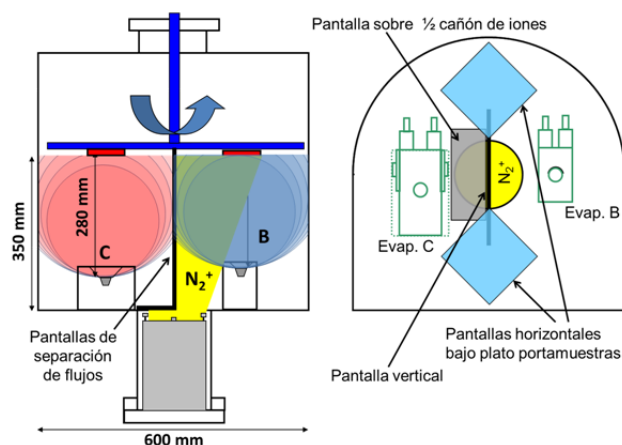


Figura 5.5. Esquemas del equipo IBAD adaptado al depósito secuencial de capas G y h-BN. Vista frontal (izquierda) y planta (derecha).

La variación respecto a la configuración utilizada hasta el momento es la incorporación de una serie de pantallas metálicas, conectadas a tierra, que eviten el mezclado de las especies en fase vapor e impidan la llegada de iones de nitrógeno procedentes del plasma a la posición de depósito de carbono. Una pantalla vertical situada justo en la mitad de la campana, y sobre el cañón de iones, impide el mezclado entre los conos de evaporación de B y C, a la vez que dificulta la llegada de iones hasta la región en la que se produce el depósito de carbono sobre el sustrato. Una segunda pantalla se coloca horizontalmente encima del cañón de iones, en la región de evaporación de carbono, para impedir la presencia de iones de nitrógeno en esta región. Una tercera pantalla horizontal se sitúa justo por debajo del plato portamuestras evitando también el codepósito en la zona central. La forma de esta última pantalla, Figura 5.5, está diseñada para que cada punto del sustrato recorra el mismo arco mientras está expuesto al cono de evaporación.

En función de los resultados vistos en los capítulos 3 y 4 la temperatura óptima para el crecimiento de h-BN es de 700 °C, mientras que para las capas G es de 1000 °C. Para estudiar el efecto de la temperatura en la formación de las tricapas BN/G/BN, en cada experimento de depósito se prepararon tres muestras a distintas temperaturas (ambiente, 500 °C y 1000 °C), con el resto de los parámetros de crecimiento iguales.

En la formación de las subcapas de h-BN se ha utilizado un plasma de nitrógeno con energía iónica de ~50 eV. Se ha elegido esta energía por ser aquella que da lugar a una orientación de los planos preferentemente paralela al sustrato mientras que mayores energías inducen tensiones compresivas que tienden a orientar los planos perpendicularmente al sustrato (ver capítulo 3). Sin embargo, hemos comprobado en el capítulo

anterior cómo la orientación de los planos de h-BN no parece afectar en el crecimiento de la capa G sobre ellos (ver Figura 4.41). A pesar de ello, creemos que el acople se favorece en estas condiciones.

La relación de espesores C:BN se determina a partir del ritmo de evaporación de C y B, a través de las corrientes de emisión de sus respectivos evaporadores, mientras que el espesor de la bicapa G/BN se controla con la velocidad de giro del plato portamuestras, que determina el tiempo de exposición del sustrato a cada uno de los flujos de evaporante. En el caso de las multicapas extensas, que se discutirán en el siguiente apartado, el espesor total se controla mediante el número de vueltas del plato portamuestras, y por tanto del número de bicapas depositadas.

En la Figura 5.6 se representa el espectro Raman de una bicapa G/BN, (i), y una tricapa BN/G/BN, (ii), junto con las referencias de HOPG y carbono amorfo depositado a temperatura ambiente.

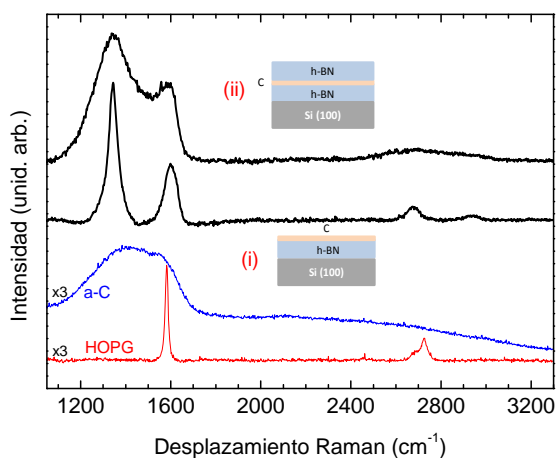


Figura 5.6 Espectros Raman de (i) bicapa G/BN y (ii) tricapa BN/G/BN. Se incluyen espectros de HOPG y a-C/Si(100) como referencia.

Las diferencias son notables entre ambos espectros: al añadir una segunda capa de h-BN para formar la tricapa se pierde el orden estructural de grafeno/grafito que mostraba el carbono de la bicapa. Sin embargo, no puede hablarse de la formación de un carbono amorfo, porque la comparación con la referencia de a-C/Si indica que aún permanece un cierto orden grafitico.

Para confirmar este hecho y buscar información adicional, se han realizado medidas de espectroscopía XANES en las mismas cuatro muestras de la figura anterior, como se representa en la Figura 5.7.

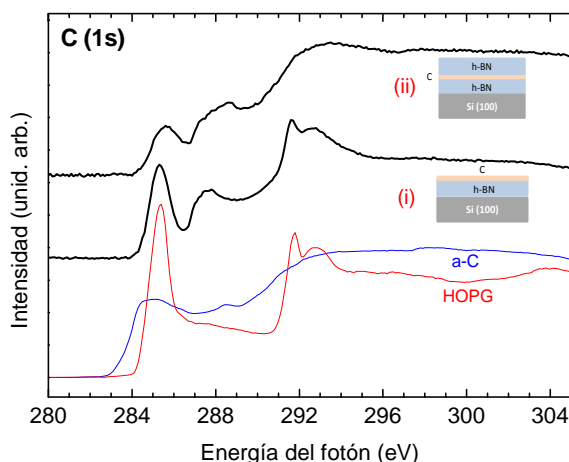


Figura 5.7. Espectros XANES de (i) bicapa C/BN y (ii) tricapa BN/G/BN. Se incluyen espectros de HOPG y a-C/Si(100) como referencia.

Mientras que la bicapa G/BN muestra un espectro XANES de C(1s) similar al de la referencia de HOPG, con el añadido de estados entre 287-289 eV asociados a defectos decorados con O y H, el espectro de la tricapa BN/G/BN es bastante diferente. En este caso, el pico π^* se ensancha y reduce su intensidad considerablemente. Además, deja de distinguirse el excitón σ^* , lo que implica que el orden grafitico solo se mantiene a muy corto alcance. Sin embargo, por comparación directa con el espectro de a-

C/Si, se ve que aún se mantiene la coordinación sp^2 . En el espectro XANES del carbono, para que se defina un único pico π^* es suficiente con que se mantengan las distancias de enlace a primeros vecinos, de unos 0.142 nm, y la planitud de los tres enlaces σ . Sin embargo, para que se defina el excitón σ^* es necesario un tamaño de dominio grafitico mayor, como mínimo con unos 50 átomos, que corresponde aproximadamente a 1 nm [10]. Por lo tanto, la capa de carbono en la tricapa BN/G/BN debe de presentar un tamaño de dominio grafitico del orden o inferior a 1 nm, lo que explicaría la ausencia del excitón σ^* , y un cierto desorden en la distancia de enlace a primeros vecinos, lo que explicaría el ensanchamiento del pico π^* .

Aparentemente, el problema de la reactividad interfacial radica en la formación de la capa de h-BN porque involucra la presencia de iones. Aunque la energía de los iones utilizados es baja, 50 eV, parece ser suficiente para crear un daño importante en la capa G que sirve como superficie de apoyo de la última capa de h-BN.

No obstante, no pueden despreciarse *a priori* otras explicaciones como una interacción química de los átomos de boro y nitrógeno, que están reaccionando para formar h-BN, con la capa de carbono sobre la que se apoyan. Esto podría tener lugar independientemente de la energía de los iones de nitrógeno. Aunque no parece muy probable, no puede excluirse en este momento con nuestros resultados experimentales.

Otro factor que podría contribuir a esta reactividad B-N-C sería la alta temperatura del sustrato. Para excluir este efecto hemos considerado los espectros Raman de las tricapas BN/G/BN formadas a las tres temperaturas descritas antes: ambiente, 500 °C y 1000 °C. Estos espectros

se muestran en la Figura 5.8 junto con la referencia de a-C/Si. Sólo se ha representado la región correspondiente a las bandas D y G por ser la de mayor interés.

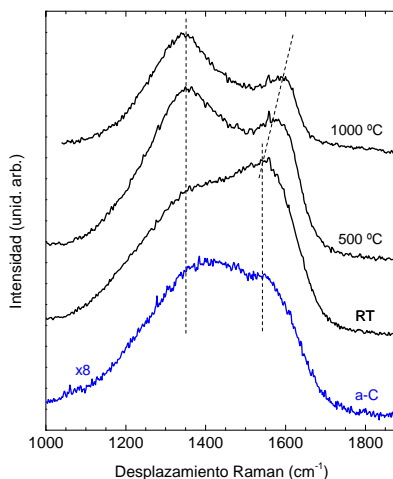


Figura 5.8. Espectros Raman de tricapas BN/G/BN a temperatura ambiente (RT), 500 °C y 1000 °C. Se incluye el espectro Raman de un carbono amorfo depositado sobre Si(100) a temperatura ambiente como referencia.

En todos los casos la anchura y solapamiento de ambas bandas indican un carácter amorfo de las capas de carbono. Sin embargo, se observan cambios en la forma y posición de las bandas D y G en función de la temperatura de crecimiento. Las bandas aparecen solapadas pero llegan a definirse a medida que la temperatura es mayor lo que indica un mejor ordenamiento en la red de carbono.

Un aspecto a señalar es la diferencia entre el espectro de a-C/Si(100) y la tricapa BN/C/BN crecida a temperatura ambiente. Cabría esperar que la señal Raman de carbono fuera la misma, salvando las diferencias de intensidad entre una muestra y otra por efecto de la cantidad de material crecido. Sin embargo, en la tricapa predomina la banda G frente a la D

mientras que en la muestra de carbono amorfo sobre silicio la situación es la contraria.

Comparando la señal de las tres muestras BN/G/BN, la banda D aumenta en intensidad con respecto a la banda G a medida que la temperatura de crecimiento es mayor. Cuando el número de defectos es elevado, los grupos de anillos hexagonales son aislados y distorsionados, llegando a formar cadenas cuando el desorden es muy significativo, como explicamos en el capítulo 4. Con la pérdida de anillos sp^2 , la banda D disminuye con respecto a la banda G puesto que está relacionada con los modos de respiración radiales de dichos anillos [11]. Por tanto, en muestras donde el contenido de defectos es considerable, una mejora en la calidad estructural conlleva un aumento de la banda D ya que las regiones de anillos sp^2 son mayores. Esto explica por qué cuando crecemos tricapas a mayores temperaturas la relación I_D/I_G se incrementa.

Otro punto relevante es el desplazamiento de la banda G con la temperatura. Es sabido que en muestras nanocristalinas con una concentración de defectos importante, la posición de banda G de los espectros Raman decrece con el grado de desorden desde 1600 cm^{-1} hasta valores cercanos a 1510 cm^{-1} [11]. En nuestro caso, pasamos de un valor $\text{Pos(G)} \sim 1594\text{ cm}^{-1}$ para la tricapa a 1000 °C a $\sim 1542\text{ cm}^{-1}$ para la crecida a temperatura ambiente. Esto evidencia la mejora en la estructura que tiene lugar en las tricapas cuando aumentamos la temperatura.

Por lo tanto, el desorden inducido en la capa G durante la formación de la tricapa no es debido a un efecto de reactividad química inducido por la temperatura, ya que las muestras más ordenadas son precisamente las crecidas a mayor temperatura. De esto se deriva que el desorden inducido en la capa G es debido a la interacción con iones energéticos.

El mezclado interfacial en estructuras C/BN ya se observó en un trabajo anterior [9] en el que se usaron iones de nitrógeno de 500 eV. Los procesos de colisión están relacionados con la producción de vacantes en el sustrato [12] además de mezclado del material a nivel nanométrico [13]. Se puede hacer una estimación de la profundidad de penetración de estos iones a partir de cálculos TRIM (*Transport of Ions in Matter*). Sin embargo, hay que tener en cuenta que el modelo Montecarlo en que se basa TRIM funciona bien para $E > 10$ keV, y que usarlo a energías menores de 1 keV es una extrapolación un poco arriesgada. En cualquier caso, para 500 eV la profundidad de dañado es de unos 3 nm. En nuestro caso, extrapolando a 50 eV se obtendría un dañado sobre ~ 1 nm.

Para estudiar el efecto de iones de menos de 100 eV es más apropiado otro tipo de modelos teóricos. Recientemente se ha publicado un estudio sobre implantación de iones de nitrógeno de baja energía para el dopado de grafeno [14]. Se concluye que a 50 eV hay un máximo en la capacidad de dañado de los iones, que disminuye tanto al aumentar como al disminuir la energía. Según este estudio, el dañado se reduce significativamente para $E < 25$ eV, por lo que la energía de los iones utilizada para la formación de las capas de h-BN en las tricapas no sería la idónea según este estudio.

En este punto se plantea la cuestión de cuál es la energía óptima de los iones de nitrógeno para que tenga lugar la reacción con boro, formando h-BN, pero que no dañe a la capa G depositada. En el capítulo 3 vimos que cuando no se utilizaban iones de nitrógeno, sino átomos neutros, no se llegaba a formar el nitruro de boro. Por tanto, parece necesaria la utilización de iones si bien se debería reducir todavía más la energía de los mismos. Además, según la anisotropía vista en las capas de h-BN (ver Figura 3.32)

menores energías de los iones darían lugar a una mejor orientación de los planos basales paralela al sustrato.

En cuanto al método para alcanzar tales energías se abren distintas posibilidades instrumentales. Puesto que nuestro cañón Kauffman no consigue estabilizar la descarga por debajo de una diferencia de potencial ánodo-cátodo de 40 eV, se podría utilizar el cañón en su rango de energías óptimo (300-700 eV) y polarizar el sustrato con el mismo potencial, con lo que estaríamos frenando los iones para que lleguen con muy baja energía.

Otra posibilidad es utilizar un cañón de plasma activado por radio frecuencia (RF), como los utilizados normalmente en MBE para el crecimiento de GaN y AlN. Estas fuentes utilizan una bobina de radio frecuencia para acoplar inductivamente la energía dentro de la zona de descarga del plasma. Con este sistema sólo las especies neutras y poco energéticas (por debajo de 10 eV) son capaces de escapar.

5.3. Estudio de la formación de multicapas

A pesar de los resultados negativos obtenidos en el crecimiento de estructuras BN/G/BN, relativos a la amorfización de la capa de carbono, se han realizado algunas muestras con supuesta estructura multicapa mediante la evaporación sucesiva de C y h-BN. El crecimiento se realizó a 1000 °C, por ser la temperatura de mejor calidad estructural en el caso de las tricapas.

En este estudio hemos trabajado con multicapas donde las capas de h-BN tienen un espesor nominal constante de 2 nm. Estas capas se consideran lo suficientemente gruesas para permitir el desacople entre capas de grafeno adyacentes. El espesor nominal de las capas G fue de 1, 2 y 3 monocapas dando lugar a las multicapas cuyo esquema se representa en la Figura 5.9.

En el espesor estimado de la capa de carbono se tuvo en cuenta el coeficiente de pegado del carbono sobre h-BN.

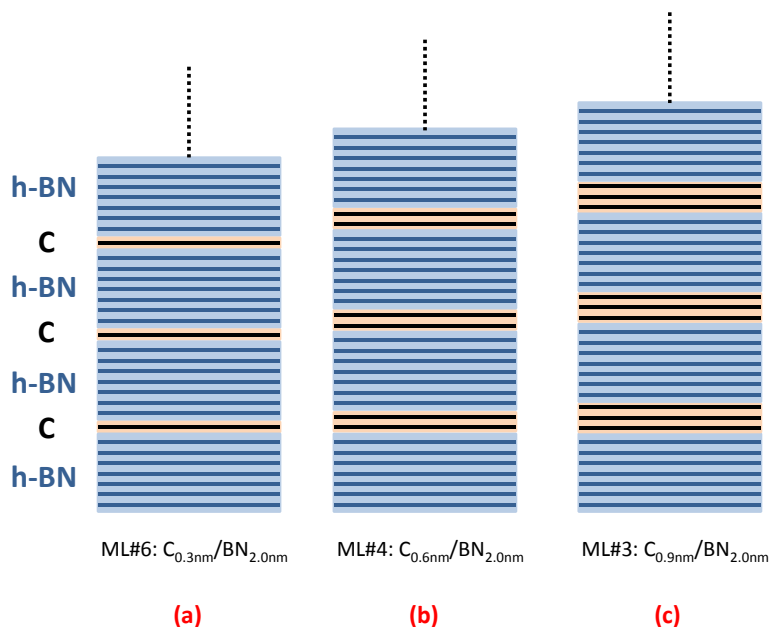


Figura 5.9. Esquema de las multicapas crecidas por IBAD, con distinto espesor de la capa de carbono.

Las multicapas constan de 20 periodos y su espesor total, medido por perfilometría, es de unos 50 nm en todos los casos, que coincide con el esperado a partir de los valores nominales para las subcapas de C y h-BN. En todos los casos la capa en contacto con el sustrato es la de h-BN mientras que la capa que cierra la multicapa es de carbono.

Para conocer la estructura que presentan las multicapas se llevaron a cabo medidas por espectroscopía XANES (ver Figura 5.10). La profundidad de análisis de la técnica es alrededor de 5 nm, por lo que se analizan aproximadamente los dos últimos periodos crecidos de las multicapas.

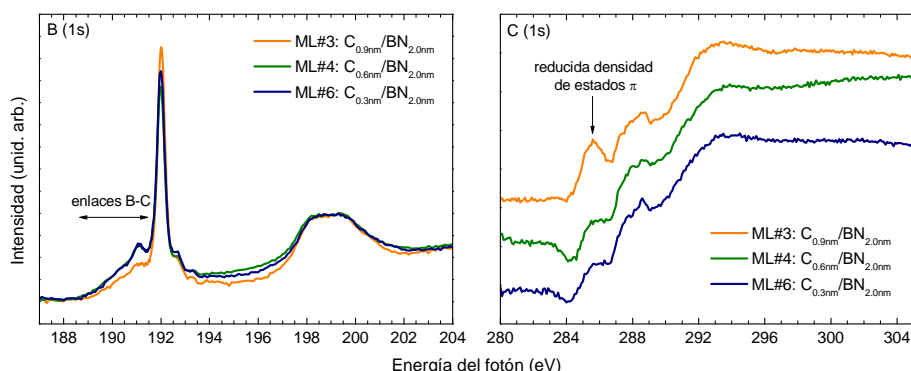


Figura 5.10. Espectros XANES, B(1s) y C(1s), de las multicapas crecidas.

En la región de estados π^* del espectro B(1s), además de los picos característicos que vimos en el capítulo 3, aparecen una serie de estados a energías menores que la transición excitónica B(1s $\rightarrow\pi^*$). Estos estados están asociados a la presencia de enlaces B-C, lo cual indica que tenemos interacción química entre las capas de carbono y las de nitruro de boro [15]. No obstante, dicha interacción es menor cuando tenemos un espesor nominal correspondiente a 3 monocapas de grafeno que cuando el espesor es de 1 o 2 monocapas. Por otro lado, en la región de C(1s) solamente se encuentra un pico π^* bien definido para el espesor de carbono de 3 monocapas. Según esto, en una capa G de espesor nominal 3 monocapas, dos de ellas reaccionan con la capa de *h*-BN superior dejando únicamente una monocapa G sin reaccionar. Esta capa G es la que da la contribución π^* al espectro de C(1s).

Para comparar la información obtenida a partir de las medidas XANES se han estudiado también las tres multicapas por espectroscopía Raman, Figura 5.11.

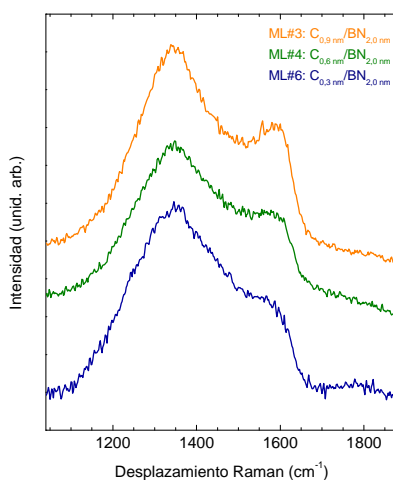


Figura 5.11. Espectros Raman de multicapas G/BN con distinto espesor de la capa de carbono.

Se ve claramente que la muestra ML#3 presenta el pico G más definido, lo que está de acuerdo con los resultados XANES. Los espectros correspondientes a multicapas donde las capas G tienen 1 o 2 monocapas muestran un mayor solapamiento entre las bandas, asociado a un mayor desorden estructural como consecuencia de la interacción entre las capas de carbono con la de nitruro de boro.

Para verificar si se mantiene la estructura multicapa a pesar de la reactividad interfacial, se analizó la muestra ML#3 crecida a 1000 °C por microscopía electrónica de transmisión, Figura 5.12. Independientemente de que pudiera haber suficiente contraste entre los materiales h-BN y C con la misma orientación, se ve que la multicapa se ha roto y que hay fragmentos de planos basales distribuidos en todo el espesor, sin presentar el orden esperado.

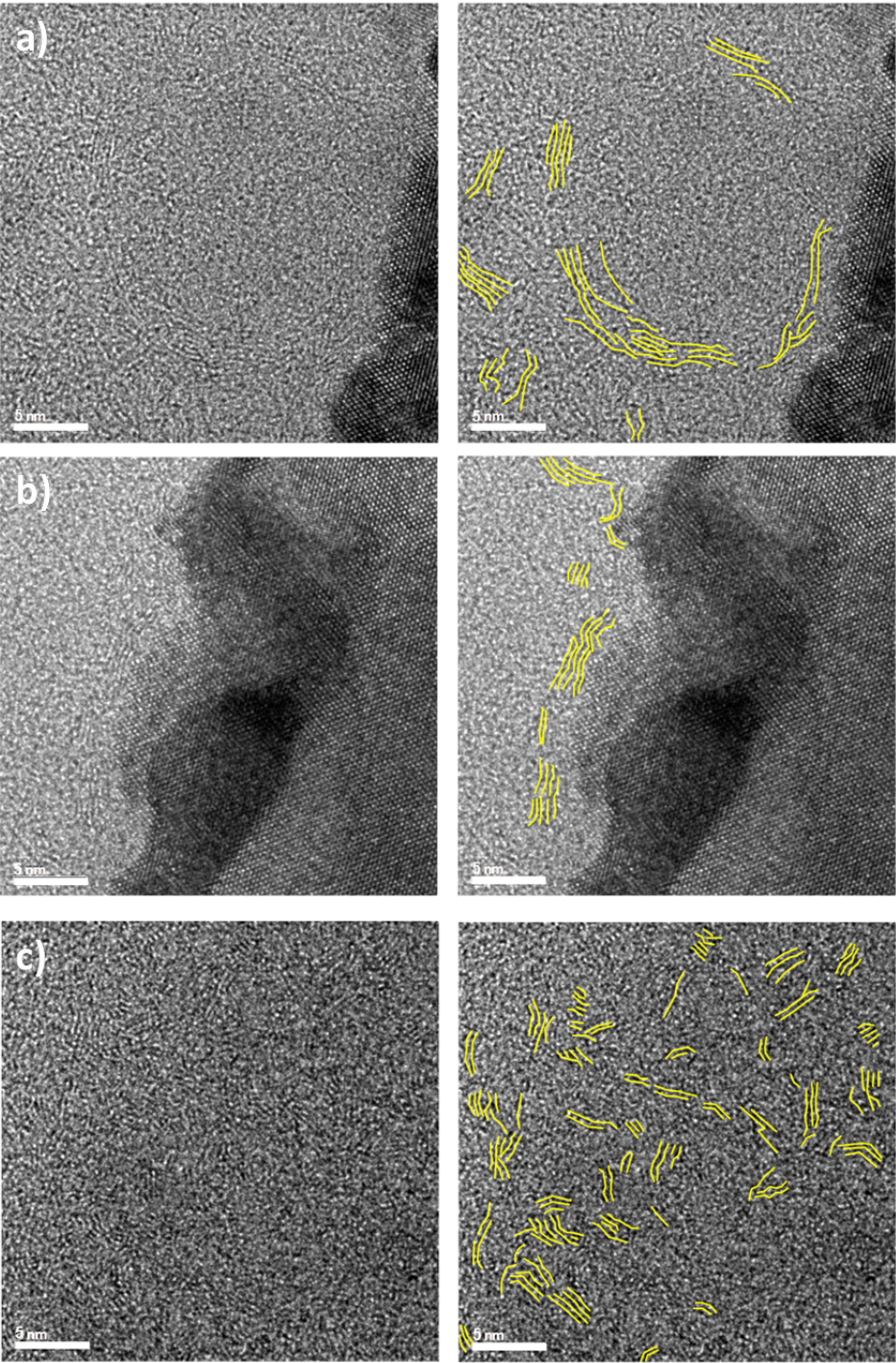


Figura 5.12. Imágenes TEM de ML#3 a 1000 °C.

En primer lugar, la capa de SiO_2 nativo del sustrato se ha evaporado debido a las altas temperaturas empleadas dejando como sustrato para el depósito el Si(100) libre de óxido. Sin embargo, la superficie se vuelve rugosa por efecto de la temperatura [16] lo que dificulta el apilamiento capa a capa del depósito. Ya centrándonos en lo que es propiamente la muestra, no se observa una estructura apilada de capas de ambos materiales sino más bien un aglomerado de ambos compuestos. En ciertas regiones se llegan a distinguir conjuntos de planos apilados dentro de la capa (Figura 5.12 a y c) e incluso en algunos casos siguiendo la orografía de la superficie del sustrato, Figura 5.12b, pero no de manera continua a lo largo de toda la muestra.

De acuerdo con los resultados vistos, el Si no parece ser el sustrato ideal cuando necesitamos altas temperaturas. Quizás sustratos como el zafiro, orientado en la dirección [0001], que ha demostrado ser un buen candidato para el crecimiento de capas individuales de h-BN y grafeno [17,18], sea una buena alternativa para crecer este tipo de estructuras. Entre las propiedades que ofrece este material, está el hecho de que presenta una estructura cristalina de simetría hexagonal y una gran estabilidad a altas temperaturas. Otra de las características de este sustrato es su transparencia a la radiación ultravioleta (UV), que permitiría el estudio de la absorción óptica UV-vis-NIR de la multicapas, aunque impediría su caracterización mediante FTIR por ser un sustrato opaco a estas longitudes de onda.

5.4. Conclusiones

- El apilamiento BN/G/BN estropea la calidad estructural de la capa G con respecto a las capas depositadas de G/BN. Parece existir un dañado

en la capa de carbono cuando tiene lugar el crecimiento de la capa de nitruro de boro sobre ella.

- A pesar de utilizar una energía iónica baja, ~ 50 eV, el plasma de nitrógeno empleado continúa siendo muy reactivo, no sólo por los iones sino también por los electrones generados en el proceso. Esto produce una reactividad interfacial entre la capa G y la capa de h-BN que crece adyacente sobre ella.

- El crecimiento a alta temperatura produce un mejor ordenamiento en la estructura de la capa G y no incrementan la reactividad entre dicha capa con el h-BN.

- El espesor de la capa G en las estructuras multicapa afecta a la calidad de las mismas. Cuando la capa de carbono tiene un espesor de 1 o 2 monocapas, toda ella reacciona con la capa de h-BN que crece sobre ella. Sin embargo, para un espesor de 3 monocapas, queda carbono sin reaccionar con el h-BN, y la señal de carbono en las espectroscopías XANES y Raman mejora considerablemente. Esto indica la reactividad de al menos dos capas G con el h-BN.

5.5. Referencias

- [1] A.K. Geim, I. V Grigorieva, *Nature* **499**, 419–425 (2013).
- [2] M. Sakurai, Y. Sakai, S. Saito, *Journal of Physics: Conference Series* **302**, 012018 (2011).
- [3] Y. Sakai, S. Saito, M.L. Cohen, *Physical Review B* **89**, 115424 (2014).
- [4] M.J.S. Matos, M.S.C. Mazzoni, H. Chacham, *Nanotechnology* **25**, 165705 (2014).
- [5] M. Yankowitz, J. Xue, D. Cormode, J.D. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, et al., *Nature Physics* **8**, 382–386 (2012).
- [6] G. Gao, W. Gao, E. Cannuccia, J. Taha-Tijerina, L. Balicas, A. Mathkar, et al., *Nano Letters* **12**, 3518–3525 (2012).
- [7] S.J. Haigh, A. Gholinia, R. Jalil, S. Romani, L. Britnell, D.C. Elias, et al., *Nature Materials* **11**, 764–767 (2012).
- [8] Z. Liu, L. Song, S. Zhao, J. Huang, L. Ma, J. Zhang, et al., *Nano Letters* **11**, 2032–2037 (2011).
- [9] R. Torres, I. Caretti, V. Serin, N. Brun, G. Radnóczic, I. Jiménez, *Carbon* **74**, 374–378 (2014).
- [10] R. Ahuja, P.A. Bruhwiler, J.M. Wills, B. Johansson, N. Martensson, O. Eriksson, *Physical Review B* **54**, 14396 (1996).
- [11] A.C. Ferrari, J. Robertson, *Physical Review B* **61**, 14095–14107 (2000).
- [12] W.E. Meyerhof, *Physical Review A* **10**, 1005–1007 (1974).
- [13] P. Süle, M. Menyhárd, *Physical Review B* **71**, 113413 (2005).
- [14] E.H. Åhlgren, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, *Physical Review B* **83**, 115424 (2011).
- [15] I. Caretti, I. Jiménez, *Journal of Applied Physics* **110**, 023511 (2011).
- [16] C.E. Richardson, Y.B. Park, H.A. Atwater, *Physical Review B* **73**, 245328 (2006).
- [17] Y. Kobayashi, T. Akasaka, *Journal of Crystal Growth* **310**, 5044–5047 (2008).
- [18] S. Wang, L. Fernandes dos Santos, U. Wurstbauer, L. Wang, L.N. Pfeiffer, J. Hone, et al., *Solid State Communications* **189**, 15–20 (2014).

CAPÍTULO 6

Conclusiones

A lo largo de este trabajo se ha estudiado la síntesis de capas delgadas de h-BN y grafeno para su posterior apilamiento en estructuras multicapa. La técnica utilizada ha sido la evaporación por haz de electrones con asistencia de iones (IBAD). La caracterización de las muestras obtenidas se ha llevado a cabo a través de diversa técnicas, que han permitido conocer la estructura, composición y morfología de las capas así como las propiedades ópticas y eléctricas de las mismas. Las conclusiones generales y los resultados alcanzados se pueden resumir en los siguientes apartados:

Láminas delgadas de h-BN

- La interacción de los átomos de boro evaporados con los iones de nitrógeno dan lugar a la formación de capas de nitruro de boro hexagonal como se ha podido demostrar en primera instancia a partir de la espectroscopía IR. El control de los flujos de boro y nitrógeno permite

obtener capas estequiométricas, como se ha comprobado por los espectros XPS.

- Se ha realizado un estudio sistemático del efecto de la temperatura y la energía de bombardeo de los iones en la formación de las capas de h-BN. El aumento de la temperatura conlleva una mejora en la calidad estructural de las muestras, reflejado en la anchura del pico excitónico π^* de los espectros XANES, así como del contenido de defectos puntuales a partir de la intensidad en la relación de picos π^* de vacantes decoradas. La energía de bombardeo también tiene un papel importante en el contenido de defectos de las capas, disminuyendo la concentración de los mismos cuando trabajamos a energías altas, >300 eV.

- La energía de los iones utilizada influye en la orientación que adquieren los planos basales respecto al sustrato. Este efecto se ha estudiado a partir de medidas angulares en espectroscopía XANES y de la relación de las bandas principales del h-BN en espectroscopía IR. Energías elevadas tienden a orientar los planos perpendiculares al sustrato por efecto de las tensiones compresivas generadas a causa del bombardeo. Para invertir dicha orientación se ha reducido la energía de los iones hasta ~ 50 eV.

- A partir de ambos parámetros, temperatura y energía iónica, se ha realizado un mapa de texturas donde pueden distinguirse de forma general dos casos extremos. Para altas energías y bajas temperaturas ($100-200$ °C) los planos se encuentran perfectamente apilados perpendicularmente al sustrato, mientras que cuando se trabaja a bajas energías de bombardeo y

altas temperaturas (>700 °C) la orientación preferente es la paralela al sustrato.

- La morfología de las capas se ha estudiado por AFM y se ha comprobado como las muestras crecidas con mayor energía de bombardeo y a temperatura ambiente tienen la menor rugosidad, ~ 0.16 nm. Tanto la temperatura como la utilización de bajas energías de los iones dan lugar a un aumento de la RMS hasta valores próximos a los 5 nm. Este punto debe ser estudiado con mayor detalle si se quieren alcanzar multicapas G/BN de buena calidad.

- Con respecto a las propiedades ópticas, la transmitancia de las capas de h-BN es muy alta, superior al 95 % en la región visible del espectro para capas de ~ 80 nm. La banda de energía prohibida en las muestras es de ~ 6 eV, igual al valor que se puede encontrar en trabajos teóricos de la literatura para este compuesto.

Láminas delgadas de grafeno y grafito (capas G)

- Se ha demostrado que es posible obtener capas de grafeno de buena calidad a partir de la evaporación de carbono en alto vacío.

- El crecimiento de las capas G se ha realizado sobre diferentes sustratos y a distintas temperaturas. La evaporación de carbono permite el crecimiento de las capas tanto en sustratos metálicos como en aislantes a diferencia de lo que ocurre generalmente en el crecimiento de grafeno por CVD, donde el efecto catalítico del sustrato tiene un papel fundamental. Los sustratos utilizados en este trabajo han sido: cuarzo, SiO_2/Si , $\text{Ni}/\text{SiO}_2/\text{Si}$,

Cu/SiO₂/Si y h-BN/Si, mientras que el rango de temperaturas estudiado entre 700 y 1100 °C.

- La naturaleza del sustrato influye sobre las capas crecidas. Para los sustratos aislantes la calidad de las capas G mejora a medida que la temperatura de crecimiento es mayor. En el caso del níquel los mejores resultados se han conseguido a ~700 °C ya que el contenido de defectos determinado a partir de la espectroscopía Raman es reducido y el espesor es el correspondiente a tres monocapas.

- Un parámetro fundamental en el crecimiento de capas G es el coeficiente de pegado de los átomos de carbono sobre los diferentes sustratos. En general, el coeficiente de pegado de carbono obtenido en sustratos planos es de ~0.1 nm y disminuye a medida que la temperatura es mayor. Sin embargo, sobre h-BN dicho coeficiente es mucho mayor, incluso en las muestras de menor rugosidad, por lo que debe estudiarse en mayor detalle.

- Medidas SEM sobre muestras depositadas en sustratos metálicos permiten observar cómo la capa G es continua sobre el sustrato aunque con la presencia de pliegues. Este comportamiento continuo de la capa también se infiere sobre los sustratos aislantes a partir de las medidas de AFM.

- Las curvas transmitancia de las capas G sobre sustratos transparentes ha permitido estimar el espesor de la muestra así como conocer su calidad estructural. La fuerte absorción que tiene lugar en la región UV es idéntica a los resultados reportados en la bibliografía de grafenos de alta calidad. Sin embargo, las bandas de defectos observadas por Raman indican que el

tamaño de dominio de las capas es muy pequeño, entre 2 y 20 nm. Esto hace que los valores de resistividad, calculados a partir de las medidas eléctricas realizadas con la estación de 4 puntas, sean entre 2×10^{-3} y $8 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$, mientras que para una monocapa de grafeno obtenido por exfoliación micromecánica sea de $\sim 1 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$.

Tricapas G/BN/G y multicapas G/BN

- El estudio de las tricapas y multicapas de G y h-BN se ha realizado a partir de las espectroscopías Raman y XANES. Para la obtención de las muestras se ha modificado ligeramente la configuración de la campana de tal forma que permitiera el depósito de ambos compuestos de forma consecutiva.

- Tanto las medidas Raman como las medidas XANES muestran como la calidad de la capa de carbono en las tricapas BN/G/BN disminuye con respecto a la obtenida en las bicapas G/BN. Las bandas Raman D y G aparecen solapadas mientras que el pico excitónico π^* de la región XANES del carbono apenas se distingue. Estos resultados parecen indicar que la capa de h-BN que crece sobre el carbono disminuye la calidad cristalina de éste.

- La reactividad interfacial entre la capa G y la capa de h-BN que crece adyacente sobre ella puede tener su origen en los iones utilizados para la formación del nitruro de boro. A pesar de utilizar iones de baja energía, ~ 50 eV, puede que sean lo suficiente energéticos para producir daño en la capa G. En este sentido, se plantean dos posibles soluciones para reducir todavía más la energía iónica: polarizar el sustrato al mismo potencial que el utilizado en el cañón Kauffman de tal forma que los iones se frenen al llegar

al sustrato, o utilizar un cañón de plasma activado por radio frecuencia donde únicamente escapan las especies neutras y muy poco energéticas.

- En las multicapas crecidas, el espesor nominal de la subcapa de h-BN ha sido de 2 nm mientras que se ha variado el espesor de la subcapa G entre una y tres monocapas nominales. El análisis XANES del carbono revela que sólo para tres monocapas llega a definirse el pico excitónico π^* . Esto indica que las dos últimas monocapas de C crecidas están interaccionando con la capa de h-BN adyacente, disminuyendo dicha interacción en el caso de la primera monocapa depositada. A la vista de los resultados, es necesario un estudio más minucioso para comprender el origen de dicha interacción.